N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université Pierre et Marie Curie

- PARIS 6 -

par M. Patrick HEMERY

pour obtenir le grade de DOCTEUR ès SCIENCES

Sujet de la thèse :

Polymerisation anionique du Sulfure de Propylène : Influence du solvant et de la taille du contre-ion.

soutenue le 5 Juillet 1976

devant le jury composé de :

M. P. SIGWALT — Président

M. C. QUIVORON

M. J.M. LEHN

M. J.C. JUSTICE — Examinateurs

Mlle S. BOILEAU

M. B. KAEMPF

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université Pierre et Marie Curie

- PARIS 6 -

par M. Patrick HEMERY

pour obtenir le grade de **DOCTEUR ès SCIENCES**

Sujet de la thèse :

Polymerisation anionique du Sulfure de Propylène : Influence du solvant et de la taille du contre-ion.

soutenue le **5 Juillet 1976**

devant le jury composé de :

M. P. SIGWALT — Président

M. C. QUIVORON

M. J.M. LEHN

M. J.C. JUSTICE — Examinateurs

M^lle S. BOILEAU

M. B. KAEMPF

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548118_0015

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université Pierre et Marie CURIE (PARIS 6).

La direction en a été assurée par Monsieur le Professeur P. SIGWALT qui m'accueilli avec bienveillance dans son laboratoire. Qu'il trouve le témoignage de ma profonde gratitude et de mon plus grand respect, et mes plus vifs remerciements pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

Je remercie tout particulièrement Mademoiselle Sylvie BOILEAU, Maître de recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, qui a bien voulu prendre part à la commission d'examen de cette thèse. Son rôle a été essentiel dans l'élaboration de ce travail; ses fructueuses idées. ses nombreux conseils avisés, et le dynamisme dont elle a fait preuve en ont permis une rapide mise à bien.

J'adresse mes remerciements les plus vifs à Monsieur le Professeur J.M LEHN, qui a bien voulu faire partie de mon jury de thèse, pour l'intérêt et l'aide qu'il a manifestés pour ces recherches.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur C. QUIVORON pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer à mon jury de thèse.

Que Monsieur J.C JUSTICE, Maître de recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, soit remercié pour l'intérêt qu'il a montré envers ce travail et les nombreux conseils et assistance indispensables à l'exploitation des résultats conductimétriques.

Je tiens à remercier Monsieur B. KAEMPF, Délégué aux

Relations Industrielles, qui a suivi avec intérêt ces recherches, et qui par ses conseils avisés, a permis de surmonter un grand nombre de difficultés.

Que les membres du "Petit Labo" et "assimilés" trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements: Madame Nicole D'HAEYER pour son aide toujours efficace et la pertinence de ses conseils, Mademoiselle JOUDRAIN pour l'attention et l'efficacité sans égales qu'elle a manifestées dans la réalisation de ce mémoire, Madame CONTASSOT pour son aide technique.

Philippe GUERIN, Dominique LASSALLE, Alain DEFFIEUX, Jacques MUCKENSTURM et tous ceux qui ont contribué à la polymérisation anionique des hétérocycles.

Je remercie aussi tous ceux qui ont su, dans le Laboratoire faire régner une ambiance de sympathie franche et désintéressée.

SOMMAIRE

Pages

Liste des sigles et abréviations utilisés dans le texte..... 1

Liste des tableaux..... 2

Liste des figures..... 5

INTRODUCTION..... 8

CHAPITRE I - BIBLIOGRAPHIE..... 10

I) Cinétique de polymérisation anionique: Généralités..... 10

II) Polymérisation anionique du sulfure de propylène..... 22

CHAPITRE II- LES AGENTS COMPLEXANTS DES CATIONS ALCALINS ET LEURS APPLICATIONS EN POLYMERISATION ANIONIQUE..... 27

I) Généralités..... 27

II) Polymérisation anionique en présence d'agents complexants..... 31

CHAPITRE III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES..... 34

I) Préparation et purification du monomère..... 34

II) Purification des solvants..... 35

III) Purification des tétraphénylborures de métaux alcalins..... 36

IV) Purification des macrohétérobicyles..... 36

V) Préparation des amorceurs..... 38

VI) Techniques de polymérisation: Dilatométrie... 44

VII) Mesures des conductivités..... 46

Pages

VIII) Mesures des viscosités..... 49
IX) Mesures des masses moléculaires moyennes..... 51

CHAPITRE IV - ETUDE CONDUCTIMÉTRIQUE..... 52
I) Rappels théoriques..... 52
II) Etude de la conductivité des tétraphénylborures..... 59
1) *Description et précision des mesures*..... 60
2) *Résultats expérimentaux*..... 61
3) *Discussion des résultats*..... 75
4) *Conclusions*..... 88
III) Etude conductimétrique des solutions de polysulfure de propylène vivant..... 90
A) *Mesures des viscosités des solutions de polymère*..... 91
B) *Etude conductimétrique des solutions de polysulfure associé au contre-ion cryptate* Na^+ + [222] *dans le THF*..... 91
C) *Etude conductimétrique des solutions de polysulfure associé au contre-ion césium*... 98
IV) Conclusions..... 102

CHAPITRE V - INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA RÉACTIVITÉ DES PAIRES D'IONS ET DES IONS LIBRES..... 114
I) Bibliographie..... 114
II) Résultats..... 119
a) *Résultats cinétiques dans le tétrahydropyranne*..... 120
b) *Résultats cinétiques dans le tétrahydrofuranne et le diméthoxyéthane*..... 123
c) *Résultats cinétiques dans le dioxanne*..... 128
III) Discussion des résultats..... 130

CHAPITRE VI - INFLUENCE DE LA TAILLE DU CONTRE-ION SUR LA RÉACTIVITÉ DES PAIRES D'IONS ET DES IONS LIBRES..... 135
I) Bibliographie..... 135

Pages

II) Résultats:..... 139

a) *Expériences préliminaires*..... 140

α) Mise en évidence de la complexation..... 140

β) Stabilité des semences avec contre-ion cryptate..... 140

γ) Inertie du macrobicycle vis-à-vis du sulfure de propylène..... 141

δ) Amorçage du sulfure de propylène par les tétraphénylborures associés aux cations cryptates... 142

b) *Effets de la taille du contre-ion sur la vitesse de polymérisation*..... 142

c) *Effets de la taille du contre-ion sur la réactivité des paires d'ions*..... 144

d) *Précision des résultats*..... 146

III) Discussion des résultats..... 152

CHAPITRE VII - INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA RÉACTIVITÉ DES PAIRES D'IONS ET DES IONS LIBRES.. 160

I) Bibliographie..... 160

II) Résultats:..... 164

A) *Cas du contre-ion sodium*..... 164

B) *Cas du contre-ion cryptate* Na^+ + [222].. 171

III) Discussion..... 171

CONCLUSIONS..... 175

BIBLIOGRAPHIE..... 178

LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS UTILISES

---

a: Distance interionique dans la paire d'ions.

α: Franction d'ions libres.

C: Concentration en tétraphénylborure.

C^* et [C]: Concentration en centres actifs de polymère.

D: Constante diélectrique.

η: Viscosité.

DME: Diméthoxy 1-2 éthane

DOX: Dioxanne.

HMPT: Héxaméthylphosphotriamide.

Λ: Conductivité équivalente.

Λ_o, λ_o^+, λ_o^-: Conductivités équivalentes limites.

$k_{\pm app}$: Constante de propagation "apparente" relative aux paires d'ions.

$k_{\pm}$: Constante de propagation relative aux paires d'ions intimes.

$k_{\overset{\oplus}{-}}$: Constante de propagation relative aux paires d'ions non intimes.

$k_{\overset{-}{\pm}}$: Constante de propagation relative aux ions triples.

k_p: Constante apparente globale de polymérisation.

K_D^*: Constante de dissociation des paires d'ions non intimes.

K, K_D: Constantes de dissociation expérimentales des sels et des polymères.

[M]: Concentration en monomère.

OXE: Oxepanne (Epoxy 1-6, hexane).

R_i^+: Rayon ionique du cation.

R_s^+: Rayon de STOKES du cation.

THF: Tétrahydrofuranne.

THP: Tétrahydropyranne.

V_p: Vitesse de polymérisation.

LISTE DES TABLEAUX

		Page
I-	Maximums d'absorption des dérivés du diphényle 1-1, éthylène à 25° C.....	41
II-	Maximums d'absorption et coefficients d'extinction molaires des sels de carbazole à 25° C.....	42
III-	Valeurs de la conductivité équivalente Λ en fonction de la concentration C pour le tétraphénylborure de sodium complexé dans le THF.....	62
IV-	Valeurs de la conductivité équivalente Λ en fonction de la concentration C pour le tétraphénylborure de potassium dans le THF.....	63
V-	Valeurs de la conductivité équivalente Λ en fonction de la concentration C pour le tétraphénylborure de potassium complexé par le [222] dans le THF.....	64
VI-	Valeurs de la conductivité équivalente Λ en fonction de la concentration C pour les tétraphénylborures de césium non complexé et complexé par le [322] dans le THF.....	65
VII-	Etude conductimétrique de $\emptyset_4BNa$ dans le THF.....	66
VIII-	Etude conductimétrique de $\emptyset_4BNa$ + [221] dans le THF...	67
IX-	Etude conductimétrique de $\emptyset_4BNa$ + [222] dans le THF...	68
X-	Etude conductimétrique de $\emptyset_4BK$ dans le THF.....	69
XI-	Etude conductimétrique de $\emptyset_4BK$ + [222] dans le THF....	70
XII-	Etude conductimétrique de $\emptyset_4BCs$ dans le THF.....	71
XIII-	Etude conductimétrique de $\emptyset_4BCs$ + [322] dans le THF...	72
XIV-	Etude conductimétrique de $\emptyset_4BNEt_4$ dans le THF.....	73
XV-	Etude conductimétrique de $\emptyset_4BNPr_4$ dans le THF.....	74
XVI-	Produits de WALDEN et rayons de STOKES des cations dans le THF à + 25° C.....	79
XVII-	Paramètres de distance des paires d'ions dans le cas des tétraphénylborures alcalins et d'ammonium quaternaire dans le THF (Å).....	85,86,87

LISTE DES TABLEAUX

Page

XVIII- Grandeurs thermodynamiques des équilibres de dissociation des tétraphénylborures dans le THF..... 89

XIX- Viscosités des solutions de polymère vivant du sulfure de propylène associé au contre-ion césium..... 92

XX- Valeurs de la conductivité équivalente Λ en fonction de la concentration C pour les semences de polysulfure de propylène associé au contre-ion Na^+ + [222] dans le THF 93

XXI- Etude conductimétrique des semences de polysulfure de propylène associé au contre-ion Na^+ + [222] dans le THF 94

XXII- Constantes de dissociation K_D des polymères vivants du sulfure de propylène avec différents contre-ions dans le THF à - 30° C..... 99

XXIII- Etude conductimétrique des semences de polysulfure de propylène associé au contre-ion césium dans le THP à + 15° C..... 100

XXIV- Valeurs de la conductivité équivalente Λ en fonction de la concentration C pour les semences de polysulfure de propylène associé au contre-ion césium dans le THF. 103

XXV- Valeurs de la conductivité équivalente Λ en fonction de la concentration C pour les semences de polysulfure de propylène associé au contre-ion césium dans le DME. 104

XXVI- Etude conductimétrique des semences de polysulfure de propylène associé au contre-ion césium dans le THF.... 105

XXVII- Etude conductimétrique des semences de polysulfure de propylène associé au contre-ion césium dans le DME.... 106

XXVIII- Constantes de dissociation K_D du polysulfure de propylène associé au contre-ion césium dans différents solvants à + 15° C..... 111

XXIX Grandeurs thermodynamiques des équilibres de dissociation des semences de polysulfure de propylène à + 20° C dans le THF et le DME..... 112

XXX- Réactivité des paires d'ions $\sim\!\!\sim Sty^-$, M^+ à 25° C dans différents solvants..... 116

XXXI- Réactivité des ions libres $\sim\!\!\sim Sty^-$ à 25° C dans différents solvants..... 117

XXXII- Réactivité des paires d'ions $\sim\!\!\sim Sty^-$, Li^+ dans les mélanges de solvants à 25° C..... 115

XXXIII- Variations de la constante de vitesse k_p en fonction de la concentration en centres actifs avec le contre-ion césium dans le THP à + 15° C..... 121

LISTE DES TABLEAUX

Page

XXXIV - Variations de la constante de vitesse k_p en fonction de la concentration en ions libres $[Cs^+]$ dans le THF à + 15° C..... 124

XXXV - Variations de la constante de vitesse k_p en fonction de la concentration en ions libres $[Cs^+]$ dans le DME à + 15° C..... 125

XXXVI - Réactivité des paires d'ions et des ions libres dans le cas de $\sim\sim S^-, Cs^+$ à + 15° C, dans le THF et le DME. 128

XXXVII - Polymérisation anionique du sulfure de propylène avec le contre-ion césium dans le dioxanne à + 15° C..... 128

XXXVIII - Réactivité des paires d'ions et des ions libres dans le cas de $\sim\sim S^-, Cs^+$ dans différents solvants à + 15°C 131

XXXIX - Influence de la taille du contre-ion sur la réactivité des paires d'ions dans la polymérisation anionique du styrolène à 25° C..... 136

XL - Comparaison des masses moyennes théoriques et expérimentales dans la polymérisation du sulfure de propylène avec des contre-ions cryptates..... 141

XLI - Variations de la constante de propagation k_p en fonction de la taille du contre-ion dans le THF à - 30° C. 143

XLII - Variations de la constante de propagation k_p en fonction de la concentration en centres actifs pour différents contre-ions à - 30° C dans le THF..... 145

XLIII - Variations des constantes de propagation sur les paires d'ions et sur les ions libres en fonction de la taille du contre-ion..... 149

XLIV - Variations des constantes de propagation sur les paires d'ions et sur les ions libres dans le cas du contre-ion sodium en fonction de la température, dans le THF..... 168

XLV - Paramètres d'ARRHENIUS pour les ions libres et les paires d'ions dans le cas du contre-ion Na^+ et dans le cas du contre-ion $Na^+ + [222]$, dans le THF..... 169

XLVI - Variations de la constante de propagation sur les paires d'ions dans le cas du contre-ion cryptate $Na^+ + [222]$ dans le THF en fonction de la température. 172

XLVII - Variations d'entropie d'activation pour les paires d'ions et les ions libres dans le THF à - 30° C..... 174

LISTE DES FIGURES

Fig 1: Appareil de purification des macrohétérobicycles [211] et [221].

Fig 2: Système de remplissage du dilatomètre (cinétiques lentes).

Fig 3: Système de remplissage du dilatomètre (cinétiques rapides).

Fig 4: Appareil pour les mesures de conductivité.

Fig 5: Système de remplissage du viscosimètre.

Fig 6: Variations de log K_D en fonction de $1/T$ pour les tétraphénylborures alcalins dans le THF.

Fig 7: Variations de log K_D en fonction de $1/T$ pour les tétraphénylborures à cations alcalins cryptés dans le THF.

Fig 8: Variations du produit de WALDEN $\Lambda_o \eta$ pour les tétraphénylborures en fonction de la température dans le THF.

Fig 9: Variations du rayon de STOKES R_s^+ en fonction du rayon ionique R_i^+ pour différents cations dans le THF.

Fig 10: Variations du produit $\lambda_o^+ \eta$ en fonction de $1/R_i^+$ pour différents cations dans le THF. Comparaison avec les courbes théoriques.

Fig 11: Variations de F/Λ en fonction du $C\Lambda f^2/F$ pour le polysulfure de propylène associé au contre-ion cryptate Na^+ + [222] dans le THF.

Fig 12: Variation de log K_D en fonction de $1/T$ pour les semences de polysulfure de propylène associé au contre-ion Na^+ + [222] dans le THF.

Fig 13: Détermination de la constante d'association pour le polysulfure de propylène associé au contre-ion césium, dans le THP à + 15° C, selon la méthode de FUOSS et d'APRANO.

Fig 14: Variations de F/Λ en fonction de $C\Lambda f^2/F$ pour le polysulfure de propylène associé au contre-ion césium dans le THF à différentes températures.

Fig 15: Variations de F/Λ en fonction de $C\Lambda f^2/F$ pour le polysulfure de

LISTE DES FIGURES

propylène associé au contre-ion césium dans le DME à différentes températures.

Fig 16 Variations de log K_D en fonction de $1/T$ pour les semences de polysulfure de propylène associé au contre-ion césium dans différents solvants.

Fig 17: Variations de la constante de propagation k_p en fonction de $[C^*]^{-1/2}$ pour le polysulfure de propylène associé au contre-ion césium dans le THP à + 15° C

Fig 18: Variations de la constante de propagation k_p en fonction de $1/[Cs^+]$ pour le polysulfure de propylène dans le THF à + 15° C

Fig 19: Variations de la constante de propagation k_p en fonction de $1/[Cs^+]$ pour le polysulfure de propylène dans le DME à + 15° C

Fig 20: Variations de log $k_\pm$ en fonction de la constante diélectrique du milieu dans le cas du contre-ion césium à + 15° C

Fig 21: Variations de la constante de propagation k_p en fonction de la fraction d'ions libres α dans le cas des contre-ions cryptates $Na^+ + [222]$ et $Na^+ + [2_o2_o2_s]$.

Fig 22: Variations de la constante de propagation k_p en fonction de la fraction d'ions libres α dans le cas des contre-ions cryptates $Li^+ + [211]$, $Na^+ + [221]$ et $Cs^+ + [322]$

Fig 23: Estimation graphique de l'incertitude sur la réactivité des paires d'ions et des ions libres (contre-ion $Na^+ + [222]$ à -30° C dans le THF)

Fig 24: Variations de log $k_\pm$ en fonction de la distance interionique de la paire d'ions thiolate dans le THF, à - 30° C

Fig 25 Schéma réactionnel d'une paire d'ions thiolate avec la molécule de sulfure de propylène.

Fig 26 : Variations de l'énergie potentielle d'un système paires d'ions thiolate - liaison CH_2 - S en fonction de la taille du cation

Fig 27: Variations de log $k_{\pm app}$ en fonction de la température dans le cas de la polymérisation du styrolène, dans divers solvants

Fig 28: Variations de log $k_\pm$ et de log $k_\oplus$ en fonction de la température dans le cas de la polymérisation du styrolène, dans divers solvants

Fig 29: Variations de la constante de propagation k_p en fonction de $[C^*]^{-\frac{1}{2}}$ pour le polysulfure de propylène associé au contre-ion sodium, à différentes températures dans le THF

Fig 30: Variations de la constante de propagation k_p en fonction de $1/[Na^*]$ pour le polysulfure de propylène associé au contre-ion sodium, à différentes températures dans le THF

LISTE DES FIGURES

Fig 31. Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de propagation sur les ions libres et sur les paires d'ions associés aux cations Na^+ et Na^+ + [222] dans le cas du polysulfure de propylène dans le THF

I N T R O D U C T I O N

La polymérisation anionique des monomères vinyliques et hétérocycliques, en l'absence de réactions de terminaison et de transfert, a fait l'objet de très nombreux travaux depuis la découverte par SZWARC et coll.[1,2] des conditions d'obtention de polymères "vivants".

Lorsque la réaction d'amorçage est rapide vis-à-vis de la réaction de propagation, le nombre de centres actifs demeure constant pendant toute la durée de polymérisation. Les extrémités actives des polymères "vivants" peuvent exister sous diverses formes ioniques, ions libres, paires d'ions intimes et non intimes, ions triples etc.....en équilibre entre elles. Chacune de ces espèces possède sa réactivité propre et la modification de leur proportion relative peut modifier l'aspect cinétique de la réaction de propagation de façon importante. Il est possible dans quelques cas simples de déterminer les constantes de vitesse de propagation relatives à ces différentes espèces ioniques.

La polymérisation anionique du sulfure de propylène amorcée par des ions radicaux aromatiques ou par des dérivés organo-alcalins se produit par l'intermédiaire de centres actifs stables. La cinétique de polymérisation a été étudiée précédemment dans le cas des contre-ions sodium et tétrabutylammonium dans le tétrahydrofuranne [3,4,5] et dans le cas du contre-ion sodium dans le tétrahydropyranne [6].

Dans ce travail, nous nous sommes proposé d'étendre ces recherches à d'autres solvants et à d'autres contre-ions, dans le but d'examiner

la nature des espèces ioniques responsables de la réaction de propagation et de déterminer leur réactivité.

Certains composés macrohétérobicycliques découverts récemment par LEHN et coll [7] sont capables de donner des complexes très stables avec les cations alcalins. La formation de ces complexes appelés "cryptates" a pour effet de diminuer l'interaction entre l'anion et le cation et de rendre, de ce fait, la charge négative plus disponible. Nous avons étudié l'influence des cryptates lors de la réaction de propagation de la polymérisation du sulfure de propylène.

Les études conductimétriques et cinétiques utilisées dans ce travail nous ont permis de déterminer l'influence du solvant sur la réactivité des ions libres et des paires d'ions, ainsi que celle de la taille du contre-ion sur la réactivité des paires d'ions dans le tétrahydrofuranne.

C H A P I T R E I

BIBLIOGRAPHIE

A l'heure actuelle, on dispose d'une grande variété de résultats concernant la polymérisation anionique qui permettent d'en comprendre les principes généraux. C'est le styrolène qui a été principalement étudié. D'autres monomères, notamment le sulfure de propylène ont été également étudiés mais seulement sur des points particuliers.

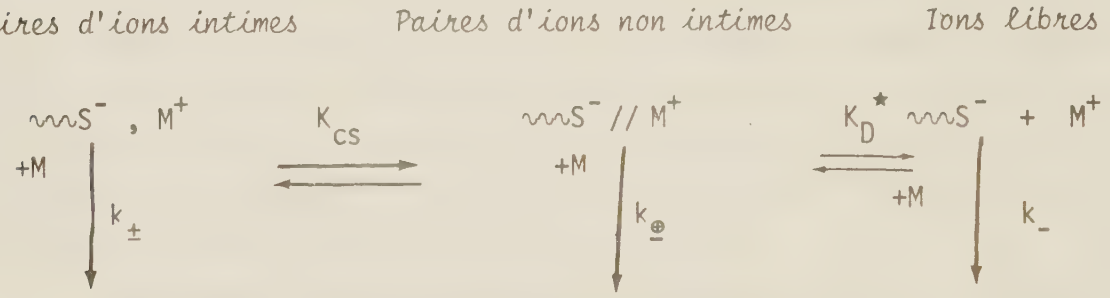
Ce chapitre sera consacré d'une part aux généralités concernant le comportement cinétique des systèmes anioniques et d'autre part à l'examen des résultats obtenus dans le cas de la polymérisation anionique du sulfure de propylène. Les influences spécifiques de certains facteurs (solvant, taille du contre-ion, température) seront exposées à l'occasion des chapitres ultérieurs.

I CINETIQUE DE POLYMERISATION ANIONIQUE : GENERALITES

L'ensemble des résultats cinétiques concernant l'étude de la polymérisation anionique du styrolène et de quelques autres monomères montre que cette réaction s'effectue, dans les solvants polaires, par l'intermédiaire de mécanismes faisant intervenir plusieurs espèces ioniques. Le plus souvent pour des concentrations faibles (de l'ordre de 10^{-4} mole.l^{-1}), les ions libres et deux types de paires d'ions participent à la réaction de propagation. Ces

espèces sont en équilibre entre elles et leurs concentrations respectives dépendent de la nature du solvant, du contre-ion et de la température. De plus, elles réagissent avec le monomère avec des vitesses différentes.

Le schéma réactionnel est alors:



où $k_{\pm}$; $k_{\oplus}$ et k_{-} sont les constantes de propagation relatives respectivement aux paires d'ions intimes, aux paires d'ions non intimes et aux ions libres.

D'autres espèces en relation avec les précédentes ont pu être mises en évidence: ions triples, agrégats d'ordre supérieur . Leur contribution éventuelle à la réaction de polymérisation rend le schéma cinétique fort complexe et l'exploitation des résultats est très difficile. Nous n'aborderons que le cas où le système précédent est en plus composé d'ions triples d'une certaine espèce. La présence d'agrégats est liée à la particularité de certains systèmes et leur étude n'entre pas dans le cadre d'un schéma réactionnel général.

La vitesse de polymérisation observée se met sous la forme:

$$V_p = k_p [M] [C^*]$$

où k_p est la constante apparente de polymérisation
et où $[M]$ et $[C^*]$ sont les concentrations respectivement en monomère et en centre actif .

A) Système composé uniquement de paires d'ions et d'ions libres.

La situation est celle décrite par le schéma ci-dessus. Si $[C_s^*]$ et $[C_c^*]$ sont les concentrations en paires d'ions non intimes et intimes et $[C_-^*]$ la concentration en ions libres, la constante apparente de polymérisation k_p peut s'écrire sous la forme:

$$k_p = k_{\pm} \frac{[C_c^{\star}]}{[C^{\star}]} + k_{\overset{\oplus}{-}} \frac{[C_s^{\star}]}{[C^{\star}]} + k_{-} \frac{[C_{-}^{\star}]}{[C^{\star}]} \qquad (1)$$

Dans cette expression, les deux premiers termes représentent la contribution des paires d'ions dans la réaction de polymérisation. La constante de propagation apparente sur les paires d'ions est alors égale à:

$$k_{\pm app.} = k_{\pm} \frac{[C_c^{\star}]}{[C^{\star}]} + k_{\overset{\oplus}{-}} \frac{[C_s^{\star}]}{[C^{\star}]} \qquad (2)$$

La constante de l'équilibre entre les paires d'ions intimes et non intimes est donnée par:

$$K_{cs} = \frac{[C_s^{\star}]}{[C_c^{\star}]} \qquad (3)$$

et la constante d'équilibre $K_D^{\star}$ entre les paires d'ions non intimes et les ions libres est égale à:

$$K_D^{\star} = \frac{[C_{-}^{\star}][M^{+}]}{[C_s^{\star}]} = \frac{[C_{-}^{\star}]^2}{[C_s^{\star}]} \qquad (4)_a$$

où $[M^{+}]$ représente la concentration en cation libre.

Par ailleurs, la constante de dissociation globale K_D des paires d'ions en ions libres

$$K_D = \frac{[C_{-}^{\star}]^2}{[C_s^{\star}] + [C_c^{\star}]} \qquad (4)_b$$

peut d'après (3) et (4) se mettre sous la forme:

$$K_D = \frac{K_D^{\star} \cdot K_{cs}}{1 + K_{cs}}$$

Si l'on appelle α la fraction d'ions libres, l'expression (1) s'écrit:

$$k_p = k_{\pm app.} + k_{-}\alpha \qquad (5)$$

et comme d'après (4) b

$$K_D = \frac{[C^\star]\alpha^2}{1-\alpha}$$

la relation (5) s'écrira:

$$k_p = k_{\pm app.} + k_- \left(\frac{K_D}{[C^\star]}\right)^{1/2} \left[\left(1 + \frac{K_D}{4[C^\star]}\right)^{1/2} - \left(\frac{K_D}{4[C^\star]}\right)^{1/2}\right] \quad (6)$$

La relation (5) montre que si l'on porte la constante apparente de propagation k_p, calculée par le rapport $\frac{V_p}{[M][C^\star]}$, en fonction de la fraction en ions libres α, la relation observée entre les différents points doit être linéaire. L'ordonnée à l'origine est égale à $k_{\pm app.}$ et la pente à k_-.

Or le terme $k_{\pm app.}$ est en général complexe et la détermination des valeurs de $k_\pm$ et de $k_\pm$ nécessite la connaissance de K_{cs} et de $K_D^\star$. Celle-ci est possible dans tous les cas par des mesures de conductivité et par des mesures cinétiques.

Cette situation a été rencontrée dans l'étude de la polymérisation du styrolène dans le THF [8], le méthyl 3 THF [9] et le DME [10,11]. Dans ces systèmes, la proportion de paires d'ions non intimes est indépendante de la concentration totale en centres actifs à une température donnée. Mais l'augmentation de la fraction de paires d'ions non intimes lorsqu'on abaisse la température provoque une augmentation de $k_{\pm app.}$ et l'énergie d'activation "apparente" est négative.

Cependant, dans la plupart des cas, la prédominance d'un seul type de paires d'ions, la grande différence de réactivité entre les différentes espèces, la présence d'une très faible fraction d'ions libres permettent l'utilisation d'un certain nombre d'hypothèses simplificatrices.

1° La propagation s'effectue uniquement par l'intermédiaire d'un seul type de paires d'ions en équilibre avec des ions libres.

Ce cas a été rencontré avec les systèmes polystyrolène associé au contre-ion sodium dans le dioxanne [12,13], l'oxepanne [14], et le THP [15,16]; la réaction s'effectue alors uniquement par l'intermédiaire de paires d'ions intimes et d'ions libres. La situation est analogue pour le polysulfure de

propylène vivant avec les contre-ions sodium dans le THP[6] et le THF[4] et tétrabutylammonium dans le THF[3].

Le polystyrolène associé au cation sodium dans le HMPT est constitué uniquement de paires d'ions non intimes en équilibre avec des ions libres[17].

La constante de propagation $k_{\pm app.}$ est alors égale à la constante de propagation relative à l'unique espèce de paire d'ions. On a alors:

$$k_p = k_{\overset{\oplus}{-}} + (k_- - k_{\overset{\oplus}{-}})\alpha \text{ pour les paires d'ions non intimes} \quad (7)_a$$

$$k_p = k_{\pm} + (k_- - k_{\pm})\alpha \text{ pour les paires d'ions intimes} \quad (7)_b$$

Suivant la valeur de α, la méthode graphique de détermination des différentes constantes de vitesse est différente. Si α est inférieure à 10% une nouvelle simplification peut intervenir.

1° a) <u>La fraction d'ions libres est > à 10%</u>

Dans ce cas, il est nécessaire de connaître la fraction d'ions libres α en la calculant à partir de la constante de dissociation qui doit au préalable avoir été déterminée par mesures conductimétriques.

On porte alors k_p en fonction de α: l'ordonnée à l'origine et la pente permettent de connaître $k_{\pm}$ (ou $k_{\overset{\oplus}{-}}$) et k_-.

1° b) <u>La fraction d'ions libres est < à 10%</u>

Si α est faible, la fraction d'ions libres peut s'écrire:

$$\alpha \simeq \left(\frac{K_D}{[C^*]} \right)^{1/2}$$

d'où la relation $(7)_b$ devient:

$$k_p = k_{\pm} - k_{\pm} \cdot \left(\frac{K_D}{[C^*]} \right)^{1/2} + k_- \cdot \left(\frac{K_D}{[C^*]} \right)^{1/2}$$

On doit alors observer une relation linéaire lorsqu'on porte k_p en fonction de l'inverse de la racine carrée en centres actifs.

L'ordonnée à l'origine est égale à $k_{\pm}$ et la pente à $(k_- - k_{\pm})K_D^{1/2}$

Si de plus, la réactivité des paires d'ions est faible devant celle des ions libres, la relation $(7)_b$ s'écrit:

$$k_p = k_{\pm} + k_- \cdot \left(\frac{K_D}{[C^*]} \right)^{1/2}$$

La pente est alors égale à $k_- \cdot K_D^{1/2}$

Remarquons que généralement lorsque les paires d'ions sont entièrement de type non intime la fraction α est > 10% et les données sont alors traitées selon la méthode indiquée en 1° a).

2° Utilisation d'un sel à cation commun.

L'addition d'un sel à cation commun comme le tétraphénylborure ou le cyanotriphénylborure [18] permet de déplacer l'équilibre de dissociation du polymère vivant vers la formation de paires d'ions.

Le sel est en général notablement plus dissocié que le polymère vivant correspondant et deux méthodes de traitement des données cinétiques peuvent être appliquées.

2° a) Cinétique en présence d'un excès de $\phi_4 B^- M^+$

Si l'excès de tétraphénylborure est suffisant, on peut alors considérer que la fraction d'ions libres est telle que leur contribution à la réaction de polymérisation est négligeable. La constante de vitesse mesurée dans ce cas est alors directement égale à celle des paires d'ions $k_{\pm}$ où éventuellement $k_{@}$.

Cette méthode est en général utilisée en complément d'expériences effectuées en l'absence de sel: les deux valeurs de $k_{\pm}$ ainsi obtenues doivent être comparables.

En général, les résultats sont concordants [11] mais dans quelques cas, les valeurs de $k_{\pm}$ sont assez différentes [16,5]. En effet, la présence d'un excès de tétraphénylborure offre la possibilité d'association en ions triples avec le polymère vivant et la réactivité de l'espèce ainsi formée modifierait la vitesse de la réaction.

2° b) Cinétique en présence de faibles quantités de sel à cation commun.

L'addition de petites quantités de sel à cation commun ne provoque qu'un léger déplacement de l'équilibre de dissociation des extrémités actives du polymère vivant vers la formation des paires d'ions. Cette méthode complète la méthode de détermination des constantes de vitesse en l'absence de sel. Nous verrons que la combinaison des deux types d'expériences cinétiques effectuées en l'absence et en présence de sel à cation commun permet de connaître toutes les caractéristiques du système:

$k_{\pm}$, k_{-}, K_D sans avoir à faire de mesures conductimétriques.

Remarquons que pour une concentration donnée en centres actifs, on peut faire varier la fraction d'ions libres α de façon notable par addition de quantités différentes de sel à cation commun. Pour obtenir des variations semblables de α en l'absence de sel, il faut faire varier la concentration en centres actifs dans un domaine relativement grand; ce qui présente des inconvénients.

Considérons les deux équilibres de dissociation électrolytiques suivants:

$$\sim\!\!\sim C^-, M^+ \overset{K_D}{\rightleftharpoons} \sim\!\!\sim C^- + M^+ \qquad (8)$$

$$\Phi_4 B^-, M^+ \overset{K}{\rightleftharpoons} \Phi_4 B^- + M^+ \qquad (9)$$

La constante de l'équilibre (8) s'écrit:

$$K_D = \frac{[\sim\!\!\sim C^-]\,[M^+]}{[\sim\!\!\sim C^-, M^+]}$$

Si α est la fraction d'ions libres $K_D = \dfrac{\alpha.[M^+]}{1-\alpha}$ (10)

La constante de l'équilibre (9) s'écrit $K = \dfrac{[\Phi_4B^-]\,[M^+]}{[\Phi_4B^-, M^+]}$ (11)

Si C_0 est la concentration totale en sel:

$$C_0 = [\Phi_4 B^-, M^+] + [\Phi_4 B^-] \qquad (12)$$

Et la neutralité électrique permet d'écrire:

$$[M^+] = [\sim C^-] + [\Phi_4 B^-] \qquad (13)$$

En combinant les relations (11) et (12) nous obtenons:

$$K = \frac{[\Phi_4 B^-]\,[M^+]}{C_0 - [\Phi_4 B^-]}$$

qui devient: $$[\Phi_4 B^-] = \frac{C_0 K}{[M^+] + K} \qquad (14)$$

Par combinaisons des relations (10) et (13) nous arrivons à:

$$K_D = \frac{\left([M^+] - [\Phi_4 B^-]\right)[M^+]}{[\sim C^-, M^+]} \simeq \left([M^+] - [\Phi_4 B^-]\right)\frac{[M^+]}{[C^*]} \qquad (15)$$

En reportant l'expression de $[\Phi_4 B^-]$ (relation (14)) dans (15) nous obtenons:

$$[M^+]^3 + K[M^+]^2 - (C_0K + C^*K_D)[M^+] - KK_D C^* = 0 \qquad (16)$$

Cette expression permet de calculer la concentration en ions libres $[M^+]$ pour chaque expérience. Toutefois, dans certains cas, l'expression (16) peut se simplifier. Par ailleurs, si α est petit devant 1:

$$k_p = k_\pm + k_- \cdot \alpha$$

et $\alpha \simeq \frac{K_D}{[M^+]}$ d'après la relation (10)

on a alors:

$$k_p = k_{\pm} + k_- \cdot \frac{K_D}{[M^+]}$$

Il suffit donc de porter k_p en fonction de l'inverse de la concentration en ions libres $[M^+]$. La droite obtenue permet de connaître $k_{\pm}$ d'après l'ordonnée à l'origine et la pente est égale à $k_- \cdot K_D$.

Nous avons vu page 8 que dans certains cas la pente de la droite $k_p = f([C^*]^{-\frac{1}{2}})$ est égale à $k_- \cdot K_D^{\frac{1}{2}}$

Par conséquent, en combinant ces deux pentes, il est possible de calculer k_- et K_D.

En fait, pour calculer $[M^+]$, il est nécessaire d'introduire une valeur de K_D, estimée au préalable, dans l'équation générale (16) ou simplifiée. Ceci permet de tracer la droite $k_p = f(\frac{1}{[M^+]})$ et d'en déduire une nouvelle valeur de K_D d'après la valeur de la pente de cette droite et d'après celle relative aux mesures cinétiques effectuées en l'absence de sel. On opère par itérations successives jusqu'à ce que la valeur de K_D obtenue et celle introduite dans le calcul convergent.

La combinaison de ces deux méthodes est sans conteste le meilleur moyen de déterminer toutes les constantes d'un système réactionnel faisant intervenir des paires d'ions et des ions libres. Mais elle nécessite un grand nombre de mesures cinétiques et le risque de formation d'ions triples entre le sel et le polymère vivant peut parfois fausser les valeurs des constantes ainsi mesurées.

Cependant, même en présence d'ions triples, il est possible de séparer les différentes constantes de vitesse et de les déterminer.

B) SYSTEME COMPOSE D'IONS TRIPLES, DE PAIRES D'IONS ET D'IONS LIBRES.

L'étude de systèmes composés d'ions triples, de paires d'ions et d'ions libres a été effectuée principalement par ISE[20,21], dans le cas du polystyrolène associé au contre-ion lithium.

D'après la théorie de FUOSS[22], la formation d'ions triples à partir des paires d'ions et des ions libres interviendrait pour des concentrations supérieures à:

$$C_c = 3,2 \ 10^{-7} \ D^3$$

où D est la constante diélectrique du milieu. La valeur de cette constante critique est particulièrement faible dans les éthers, elle est égale à $C_c = 2,7 \ 10^{-4}$ mole.l^{-1} dans le THF à -30°C. Les domaines de concentrations en général étudiés (10^{-5} à 10^{-3} mole.l^{-1}) ne sont pas situés en-deça de la valeur de la concentration critique. On peut en déduire que pratiquement dans tous les systèmes étudiés en polymérisation anionique, il existe une certaine proportion d'ions triples.

Deux types d'ions triples peuvent se former:

$$M^+$$

$$\sim\sim C^- \qquad \text{(espèce I)}$$

$$M^-$$

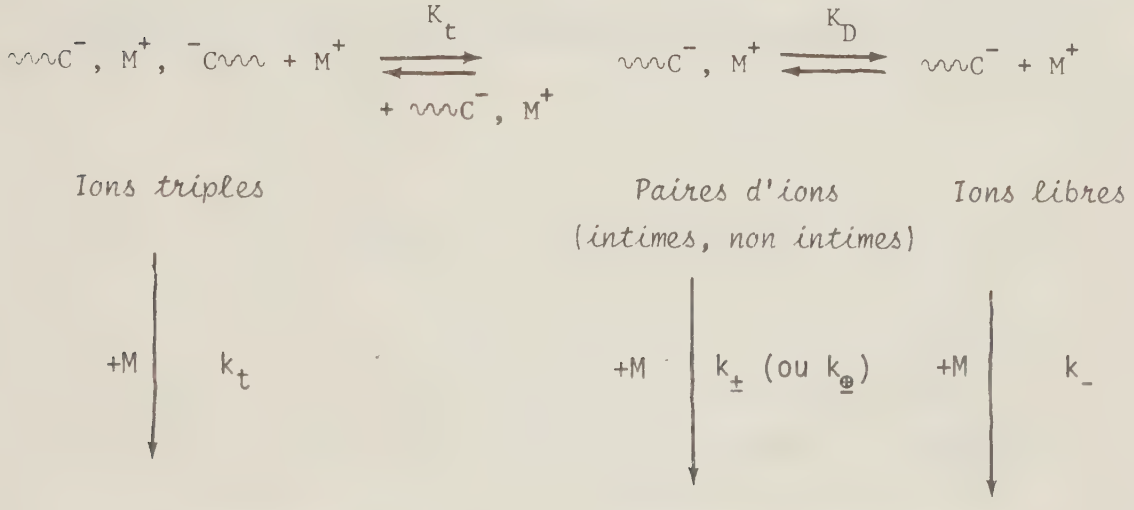
et

$$\sim\sim C^-, \ M^+, \ {}^-C\sim\sim \qquad \text{(espèce II)}$$

La forme (I) est reconnue comme étant la moins stable des deux et si elle existe sa réactivité doit être très faible devant celle des pai-

res d'ions intimes et non intimes. La forme (II) doit seule être prise en considération.

Dans ce cas, on peut écrire le schéma réactionnel suivant:



Ce schéma ne fait intervenir que des ions triples (du type II)', des paires d'ions d'une seule espèce (intimes ou non intimes) et des ions libres; les constantes de propagation respectives de chaque espèce sont k_t, $k_\pm$ (ou $k_\oplus$) et k_-.

Si l'on appelle α la fraction d'ions libres et β la fraction d'ions triples, la constante apparente de polymérisation mesurée est alors:

$$k_p = (1 - \alpha - 2\beta)\, k_\pm + \alpha k_- + \beta k_t \qquad (17)$$

En supposant que α et β sont négligeables devant 1, l'expression (17) devient:

$$k_p = k_\pm + k_- . K_D^{1/2} \left(1 + \frac{[C^\star]}{K_t}\right)^{-1/2} [C^\star]^{-1/2} + k_t K_D^{1/2} \left(1 + \frac{[C^\star]}{K_t}\right)^{-1/2} K_t^{-1} \quad [C^\star]^{1/2}$$

(18)

k_p est donc une fonction complète de $[C^*]^{-1/2}$ et la relation ne doit pas être linéaire.

En particulier, si $\frac{[C^*]}{K_t}$ est petit devant 1, la relation (18) devient:

$$k_p = k_{\pm} + k_-.K_D^{1/2} [C^*]^{-1/2} + k_t K_D^{1/2} K_t^{-1} [C^*]^{1/2} \qquad (19)$$

On voit donc que le fait d'observer une droite pour $k_p = f([C^*]^{-1/2})$ ne prouve pas que le système ne contient pas d'ions triples car si leur réactivité est faible le dernier terme de l'équation (19) est négligeable.

En développant la relation (18) en série, on arrive à:

$$k_p = k_{\pm} + k_- . K_D^{1/2} [C^*]^{-1/2} + (k_t - \frac{k_-}{2}) K_D^{1/2} K_t^{-1} [C^*]^{1/2} + ...$$

A partir de cette relation, il est possible par approximations successives de calculer les 3 paramètres $k_{\pm}$, k_-, k_t, les valeurs de K_D et de K_t ayant été préalablement déterminées par la méthode de WOOSTER[23] mise au point pour la formation d'un seul type d'ion triple.

Cette méthode a été utilisée avec succès dans le cas du polystyrolène vivant associé au contre-ion lithium dans les mélanges benzène-DME[21].

La formation d'ions triples + - + a été mise en évidence dans le cas des polymères vivants de la vinyl-2 pyridine dans le THF, plus spécialement avec Na^+ comme contre-ion. Il a été possible de déterminer la constante de formation de ces ions triples[24] ainsi qu'un ordre de grandeur de la constante de propagation relative à ces espèces[25,26].

II POLYMERISATION ANIONIQUE DU SULFURE DE PROPYLENE

S. BOILEAU[27,28,29] a obtenu pour la première fois des polysulfures de propylène de masses moléculaires élevées avec un rendement quantitatif. En utilisant le naphatlène-sodium comme amorceur, elle a observé une bonne concordance entre les masses moléculaires théoriques calculées d'après la relation $\overline{DP}_n = \frac{[M]}{\frac{1}{2}[C]}$ et les masses moléculaires expérimentales déterminées par diffusion de la lumière, osmométrie et dosage des groupements terminaux. La polymérisation du sulfure de propylène amorcée par les dérivés d'addition des métaux alcalins avec les hydrocarbures polycycliques s'effectue donc sans réactions de terminaison et de transfert et conduit à des polymères bifonctionnels. D'autres amorceurs ont été utilisés pour préparer des polymères monofonctionnels[29]. Les masses moléculaires moyennes en nombre des polysulfures obtenus (déterminées par osmométrie) sont en bon accord avec la relation $\overline{DP}_n = \frac{[M]}{[C]}$

1°) Etude de la conductivité des polymères vivants du sulfure de propylène

La conductivité de polysulfures de propylène dans le THF a été étudiée dans le cas des contre-ions sodium et posassium[29,30]. Ces polymères sont peu conducteurs et les constantes de dissociation sont très faibles ($K_D \tilde{=} 3.10^{-9}$ à 20° C dans le THF).

La variation d'enthalpie de dissociation observée dans le cas du contre-ion sodium dans le THF est égale à -7,2 kcal. mole^{-1}.

Le sel de potassium est plus dissocié que le sel de sodium: l'ordre est inverse de celui observé dans le cas de polystyrolène vivant[31].

Or, les constantes de dissociation du polysulfure sont beaucoup plus faibles que celles observées dans le cas du polystyrolène. Les paires d'ions thiolate ne sont donc pas solvatées par le THF et l'ordre observé est normal: K_D augmente avec la taille du cation. Au contraire, les systèmes polystyrolène sodium et potassium sont essentiellement composés de paires d'ions non intimes qui se forment d'autant plus aisément que le cation est plus petit.

Cette différence de comportement s'explique par le fait que la localisation de charge est plus importante dans le cas de l'anion thiolate que dans le cas du carbanion polystyrolène.

2°) Cinétique de la polymérisation anionique du sulfure de propylène dans le THF

a) Polymères bifonctionnels avec le contre-ion sodium dans le THF à -30° C

J.C. FAVIER[4, 32] a étudié la cinétique de polymérisation du sulfure de propylène amorcée par le naphatalène-sodium dans le THF à -30° C.

Lorsqu'on ajoute directement le sulfure de propylène à une solution de naphtalène-sodium dans le THF, on observe une période d'induction pendant laquelle la vitesse croît jusqu'à une valeur constante. Parallèlement, on observe une très forte diminution de la conductivité qui croît ensuite lentement jusqu'à un palier.

Ces observations ont permis de proposer un mécanisme d'amorçage en accord avec le fait que le polymère formé est bifonctionnel[33].

Afin d'éviter la période d'induction, on utilise des "semences" de polysulfure de propylène de faible masse moléculaire ($\overline{Mn} \simeq 10.000$) comme agents d'amorçage. La vitesse de polymérisation est proportionnelle à la concentration en monomère lorsque celle-ci est comprise entre 0,7 et 1,2 mole l^{-1} mais nons avons montré[34] qu'en réalité sur une plus grande gamme de concentrations, l'ordre en monomère n'est plus égal à l'unité. La vitesse de polymérisation est proportionnelle à $(C)^{1/2}$ pour des concentrations inférieures à 10^{-3} mole l^{-1}. Ceci, nous l'avons vu, s'explique en supposant que la propagation s'effectue par l'intermédiaire de deux types de centres actifs, les paires d'ions et les ions libres, ces derniers étant beaucoup plus réactifs.

Au-dessus de 10^{-3} mole l^{-1}, les chaînes sont associées et la vitesse de propagation demeure constante.

b) Polymères monofonctionnels avec contre-ion sodium à - 30° C

Le problème des associations des extrémités thiolate a été étudié par GUERIN[35,36] dans le cas de macromolécules monofonctionnelles associées au contre-ion sodium dans le THF à -30° C. Ceci afin d'éviter les associations intramoléculaires éventuelles dans le cas du polymère bifonc-

tionnel. En effet, il semble que dans le cas du polystyrolène-césium dans le THF, les polymères bifonctionnels sont associés alors que les polymères monofonctionnels ne le sont pas[31,37].

L'amorceur utilisé était le carbazylsodium et les résultats cinétiques sont analogues à ceux obtenus par FAVIER. Les associations ont été mises en évidence pour des concentrations en centres actifs supérieures à 10^{-3} mole l^{-1}. Lorsque les associations deviennent importantes la vitesse cesse de croître avec [C] et l'on observe un palier.

Les constantes de vitesse relatives aux paires d'ions et aux ions libres ont été déterminées: les ions libres sont sensiblement 1500 fois plus réactifs que les paires d'ions.

c) Polymères monofonctionnels avec les contre-ions ammonium quaternaire

G. TERSAC[3,38] a étudié la cinétique de polymérisation du sulfure de propylène à -30°C dans le THF dans le cas de contre-ions ammonium quaternaire. Les résultats sont peu reproductibles car les centres actifs sont peu stables. Néanmoins, lorsqu'il amorce la polymérisation par le fluorenyltétrabutyl ammonium, il a pu déterminer des constantes de vitesse avec suffisamment de précision.

La constante de vitesse de propagation sur les paires d'ions qui est égale à 2,5 $l.mole^{-1}$ sec^{-1} est seulement deux à trois fois plus faible que celle sur les ions libres et environ 1000 fois plus grande que la valeur correspondant aux paires d'ions thiolate de sodium.

C'est surtout cette très grande réactivité des paires d'ions et dans une plus faible mesure la constante de dissociation plus élevée des extrémités thiolate qui entraînent les vitesses très grandes de polymérisation.

d) Polymères monofonctionnels avec le contre-ion lithium

G. BELONOWSKAYA[39] a étudié la polymérisation du sulfure de propylène amorcée par le butyllithium dans le THF. La vitesse de polymérisation croît avec la concentration en centres actifs et atteint une valeur constante pour des concentrations supérieures à 1,4 10^{-3} mole l^{-1}. Pour des concentrations inférieures, la vitesse de polymérisation est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en amorceur.

CAMPOS-LOPEZ[40] a étudié le comportement du polysulfure de propylène associé au contre-ion lithium dans le THF. Il a déterminé l'influence de la concentration en centres actifs sur le degré d'association. Les résultats sont très comparables à ceux obtenus par GUERIN dans le cas du contre-ion sodium car l'étude viscosimétrique n'a pas décelé la présence d'associations aux faibles concentrations.

3°) Cinétique de la polymérisation anionique du sulfure de propylène dans le tétrahydropyranne à 20° C

Dans ce solvant, la vitesse de polymérisation est beaucoup plus faible que dans le THF avec le contre-ion sodium. L'étude, menée par G. TERSAC[6, 41] à 20° C, montre que la constante de dissociation du polymère vivant est très faible ($K_D = 3.10^{-12}$).

Lorsque la concentration en extrémités actives est faible, l'ordre de la réaction par rapport aux centres actifs est égal à 1: la contribution des ions libres est faible dans la réaction de propagation. Néanmoins, lorsque la concentration en centres actifs diminue, la constante apparente de polymérisation k_p augmente: ceci montre que les ions libres participent effectivement à la réaction.

Dans le THP, la constante de propagation relative aux ions libres est environ 4000 fois plus grande que celle relative aux paires d'ions. Comme dans le THF, on observe des associations pour des concentrations en centres actifs supérieures à 3.10^{-4} mole l^{-1} et la cinétique est alors complexe.

4° Cinétique de la polymérisation anionique du sulfure de propylène dans un champ électrique

MENGOLI[42] a étudié la réaction de polymérisation anionique du sulfure de propylène sous un champ électrique dans le diméthylformamide avec les contre-ions sodium et tétrabutyl ammonium à diverses températures. Les constantes de vitesses observées pour les ions libres sont égales à 4 et 21,6 $l.mole^{-1}.s^{-1}$ respectivement à -30° et -10°C. Or, ces valeurs sont identiques aux valeurs que nous avons obtenues pour les ions libres dans le THF lors de l'étude cinétique menée en l'absence de champ électrique (4 et 20,4 $l.mole^{-1}$ sec^{-1} à -30° et -10°C)[42].

Par contre, la constante de vitesse sur les paires d'ions est très grande $k_{\pm} = 2,3$ mole^{-1} sec^{-1} et la constante de dissociation est 100.000 fois plus forte qu'en l'absence de champ électrique dans le THF, à -10°C. Ceci se conçoit parfaitement du fait des fortes différences de propriétés diélectriques du milieu.

CHAPITRE II

LES AGENTS COMPLEXANTS DES CATIONS ALCALINS ET LEURS APPLICATIONS EN POLYMERISATION ANIONIQUE

I GENERALITES

L'addition d'agents complexants spécifiques des cations provoque une diminution de l'énergie d'interaction entre le cation et l'anion. En effet, la taille du cation augmente ainsi que la distance interionique dans la paire d'ions. L'interposition d'une couche organique entre l'anion et le cation rend la charge négative plus disponible et la réactivité de la paire d'ions à cations complexés est différente de celle de la paire d'ions intime correspondante. Un certain nombre de travaux ont été développés très récemment dans ce domaine. On peut distinguer différentes catégories d'agents complexants des cations alcalins et alcalino-terreux.

1°. Les coordinats linéaires

Parmi ceux-ci, il faut citer les polymères du type tétraméthyl éthylènediamine (TMEDA) qui sont des complexants spécifiques du cation

lithium, découverts par LANGER[43]. De nombreux travaux ont été également effectués sur les éthers diméthyliques du polyéthylène glycol ou "GLYMES" principalement par SMID[44, 45].

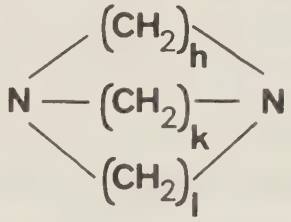
2°. Les coordinats monocycliques

Les principaux coordinats monocycliques sont les polyéthers "COURONNE" découverts par PEDERSEN[46] en 1967. D'autres macrocycles contenant divers hétéroatomes O et N[47, 51], O et S[52, 56], N et S[57], O, N et S[52, 58] ont été synthétisés ainsi que des polyamines[59], polythioéthers[55, 60, 61] et polyphosphines macrocycliques[62].

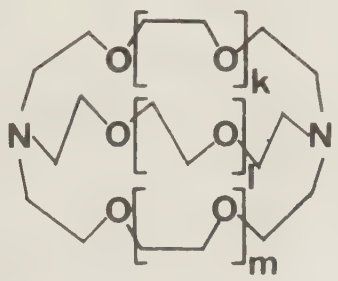
Signalons également la synthèse et l'étude des propriétés de polymères comportant des motifs éthers couronne latéraux[63, 69] ainsi que celles de polycondensats contenant des motifs macrocycliques dans la chaîne[70, 71].

3°. Les coordinats bicycliques

PARK et SIMMONS[72] ont fait la synthèse de diamines macrocycliques suivantes:



Cette structure permet d'augmenter considérablement la rigidité des cycles. En 1969, LEHN[5, 73] a préparé des composés analogues contenant des atomes d'oxygène dans chacune des branches: les diaza-polyoxamacrobicycles de formule suivante:



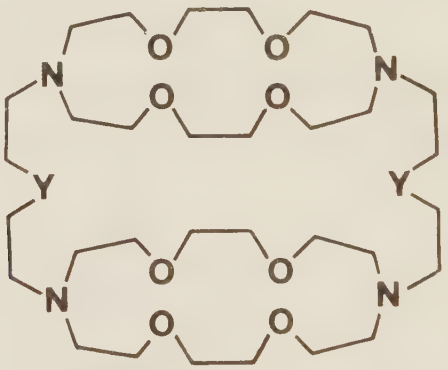
Une nomenclature simple de ces composés a été proposée par LEHN. Les diamines sont désignées par trois chiffres (m, n, p,) indiquant le nombre d'atomes d'oxygène dans chaque branche. Ainsi le composé pour lequel m = n = p = 2 est appelé (222). Le complexe formé avec l'ion alcalin est appelé "cryptate".

De nombreux composés de ce type ont été synthétisés par la suite soit en modifiant la nature des hétéroatomes[74, 76], soit en introduisant des substituants pouvant augmenter la lipophilicité de ces coordinats (noyaux benzéniques[76], chaînes aliphatiques à 10 atomes de carbone[77] et à 11 et 14 atomes de carbone[78].

4°. Les coordinats multicycliques

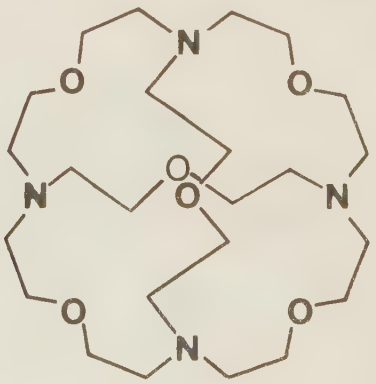
LEHN a synthétisé par ailleurs un certain nombre de composés macrotricycliques[79] et polycycliques[80].

Les macrotricycles ont pour formule générale:



De nombreuses modifications ont été apportées en changeant la nature des branches de ces composés[81] et leurs propriétés complexantes ont été étudiées.

Le composé macrotricyclique sphéroïdal préparé très récemment a pour formule:



5°. Les coordinats macrocycliques à sites anioniques

Des ligands macrocycliques comportant des groupements carboxylate ont été synthétisés par CRAM[82, 83]. Dans ces ligands, la complexation résulte de l'interaction du cation (Ca^{2+}, Ba^{2+}, K^{+}...) avec le cycle d'une part, et d'autre part avec les carboxylates. On obtient un complexe neutre dans ce cas, alors qu'avec tous les autres coordinats cités précédemment, le complexe du ligand avec la cation est chargé et peut former une paire d'ions.

Des complexes macrocycliques [84] de ce type ont été préparés très récemment à partir de macrocycles et de macrobicyles synthétisés au laboratoire du Professeur LEHN.

6°. Les macrocycles naturels.

Certains composés naturels antibiotiques présentent des propriétés complexantes particulières qui ont été étudiées par SIMON[85].

Plusieurs revues générales sur la préparation, les propriétés et les applications des divers coordinats que nous venons de décrire ont paru récemment[5, 86, 89]. Nous pouvons dégager les points principaux suivants qui sont essentiels pour l'utilisation de ces agents complexants en polymérisation anionique.

- La stabilité des complexes avec les ions alcalins croît de façon spectaculaire lorsqu'on passe de ligands linéaires (glymes) à des dérivés couronne et à des coordinats macrobicycliques. Ces derniers forment les complexes les plus stables par suite de l'encagement complet du cation.

- La stabilité des cryptates augmente lorsque la polarité du solvant diminue. Les constantes de stabilité croissent environ d'un facteur 10^4 en passant de l'eau au méthanol et deviennent très grandes dans le chloroforme et le benzène.

- Les résultats montrent que le meilleur ligand doit être presque rigide et que sa conformation doit comporter une cavité sphérique. La taille de la cavité joue un rôle important. On s'aperçoit, en effet, que les ligands [211], [221], [222] et [322] complexent sélectivement les cations Li^{+}, Na^{+}, K^{+} et Cs^{+} respectivement. En plus de la stabilité tout à

fait remarquable des cryptates, les macrobicycles présent des effets de selectivité très marqués.

II POLYMERISATION ANIONIQUE EN PRESENCE D'AGENTS COMPLEXANTS

L'addition d'agents complexants à un système de polymérisation anionique a en général pour effet d'accélérer considérablement la vitesse de polymérisation. En effet, à la fois la proportion d'ions libres plus réactifs est augmentée et la réactivité des paires d'ions non intimes ainsi formées est plus grande.

Nous ne rappellerons ici que les résultats obtenus en présence des coordinats décrits précédemment.

1°. Glymes

SZWARC[90, 91] a étudié la cinétique de la polymérisation anionique du styrolène dans le THP associé au contre-ion sodium en présence de glymes: $CH_3 - (O - CH_2 - CH_2)_x O - CH_3$ avec x = 2 et x = 3. La vitesse est très fortement augmentée et les paires d'ions sont très réactives. L'énergie d'activation relative aux paires d'ions est très faible (1,2 Kcal mol^{-1}) et ne peut s'expliquer que par le fait qu'il existerait deux types de paires d'ions: l'une peu réactive prédominante à la température ordinaire et l'autre plus réactive qui se trouverait en plus grande quantité à basse température.

2° TMEDA

L'étude de la polymérisation de l'éthylène et des diènes amorcée par les organolithiens a été faite en présence de TMEDA.

LANGER[92, 93] a étudié la polymérisation de l'éthylène amorcée par le n-butyllithium en présence de TMEDA dans le benzène et l'heptane. Les masses moléculaires moyennes en nombre sont en général faibles ($\overline{Mn}$ < 50.000) mais un vieillissement de la solution permet d'obtenir des masses pouvant aller qusqu'à 150.000. HAY[94] a étudié la cinétique de la polymérisation de l'éthylène dans l'hexane, amorcée par le n-BuLi en présence de TMEDA. Cet auteur observe que l'addition de la première molécule de

monomère est très rapide puis que la réaction se poursuit avec une vitesse constante. Celle-ci n'est pas influencée par le rapport TMEDA/n BuLi.

RODRIGUEZ[95, 96] a trouvé au contraire que la vitesse de consommation de l'éthylène dépend du rapport TMEDA/tBuLi en opérant dans l'hexane à basse pression. Par ailleurs, les résultats cinétiques déterminés par LANOYE[97] dans le cas de la polymérisation de l'éthylène sous pression amorcée par des oligomères "vivants" du butadiène sont cohérents avec ceux de RODRIGUEZ.

La polymérisation du butadiène amorcée par le n-BuLi en présence de TMEDA, en solution dans l'hexane et l'heptane provoque la formation d'une proportion importante du nombre de motifs 1 - 2 mouvant atteindre 90%[93, 94].

Il demeure cependant que la nature des espèces actives carbanioniques associées au contre-ion Li^+, en présence de TMEDA, fait l'objet de nombreuses controverses à l'heure actuelle.

3°. Composés "COURONNE"

Malgré leur pouvoir complexant supérieur à celui des coordinats linéaires, les composés "couronne" ont été assez peu utilisés en polymérisation anionique.

SCHUE[98] a étudié la polymérisation anionique de l'isoprène, du méthacrylate de méthyle et du butadiène en présence de dicyclohexyl [18] couronne 6 avec le contre-ion K^+ dans le benzène et le toluène. Le rendement et la vitesse de polymérisation sont très fortement augmentés (les polymérisations sont en général instantanées).

PENCZEK[98] et BOILEAU[100] ont examiné la polymérisation de la β-propiolactone avec les contre-ions Na^+ et K^+ complexés par le dicyclohexyl-[18] couronne 6. Ils observent également une accélération de la vitesse de polymérisation. PENCZEK a mesuré une constante de vitesse de propagation bimoléculaire au moins 100 fois plus élevée lorsque la polymérisation est amorcée par l'acétate de sodium en présence de dérivé couronne (pour un rapport $^{ligand}/_{Na^+} > 3$), dans le chlorure de méthylène.

Signalons enfin que lors de la polymérisation anionique de l'oxyde

d'éthylène dans le THF à 70°C, KAZANSKII[101] a observé que l'addition de petites quantités de dicyclohexyl - [18] couronne 6 au contre-ion K^+ provoque une décroissance de la constante apparente de vitesse k_p d'un facteur 4 à 5.

4°. Cryptates

La polymérisation anionique de nombreux monomères vinyliques et hétérocycliques a été examinée en 1974 et a fait l'objet de plusieurs articles[102, 106]. On observe généralement une très grande accélération des vitesses de polymérisation qui peut conduire à des polymères de masses moléculaires très élevées. D'autre part, l'amorçage de certains monomères peut être rendu possible en présence de macrohétérobicycles par des systèmes qui sont inactifs habituellement. Seule la microstructure des polymères vinyliques (butadiène, isoprène, méthacrylate de méthyle) obtenus en présence de cryptates a été étudiée[107, 108].

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La technique expérimentale que nous avons utilisée a été mise au point au laboratoire par FONTANILLE et SIGWALT [109], et appliquée à la polymérisation des épisulfures par BOILEAU [27]. La grande sensibilité des centres actifs anioniques aux impuretés impose d'effectuer les opérations de purification des réactifs et les mesures expérimentales dans des appareils en pyrex entièrement scellés sous un vide poussé (de l'ordre de 10^{-6} mm de mercure). Les transferts de réactifs se font par l'intermédiaire de joints fragiles étanches en verre que l'on casse au moyen d'une bille d'acier chromé projetée à l'aide d'un aimant extérieur à l'appareil.

I PREPARATION ET PURIFICATION DU MONOMERE

Le sulfure de propylène est synthétisé par action du thiocyanate de potassium sur le carbonate de propylène selon la méthode mise au point par BOILEAU [28]. Le monomère est distillé deux fois dans une colonne à bande tournante CADIOT. Une analyse par chromatographie en phase vapeur ne décèle que de faibles quantités de sulfure d'éthylène et de propène. Il est alors introduit dans un appareil scellé sous vide et dans lequel il réagit avec de l'hydrure de calcium pendant quelques heures. Puis, il

est mis à réagir avec une succession de films de sodium jusqu'à ce que l'on obtienne un film de polymère sur les parois de l'appareil. Le sulfure de propylène ainsi purifié ne contient plus que des traces de propène. Il est alors distribué sous vide dans des tubes gradués munis de joints fragiles et conservés à -30° C.

II PURIFICATION DES SOLVANTS

A) DIOXANNE (DOX)

Après un séjour de plusieurs semaines sur potasse, le dioxanne est purifié par passage sur colonne d'alumine activée selon la technique décrite par SCHULZ[12]. Il est ensuite distillé une première fois sur sodium, puis après une journée de reflux, il est redistillé sur sodium. Le solvant est alors introduit dans un appareil scellé sous vide dans lequel il réagit pendant plusieurs semaines avec de l'hydrure de calcium. Il est ensuite mis en contact avec des films de sodium auxquels sont ajoutés de petites quantités d'anthracène jusqu'à l'obtention d'une coloration bleue intense caractéristique de la présence de l'ion-radical anthracène sodium. La stabilité de cette coloration indique l'absence quasi-totale d'eau et d'impuretés protoniques.

B) TETRAHYDROPYRANNE (THP)

Le tétrahydropyranne, (FLUKA) > 98%, est distillé sur sodium dans une colonne à bande tournante CADIOT. Après contrôle par chromatographie en phase vapeur, les meilleures fractions sont introduites sous vide dans des appareils où il réagit avec de l'hydrure de calcium. La suite des opérations de purification est identique à celle précédemment décrite pour le dioxanne.

C) TETRAHYDROFURANNE (THF) et DIMETHOXYETHANE (DME)

Le tétrahydrofuranne, (OSI), et le diméthoxyéthane, (EASTMAN-KODAK), sont mis en présence de potasse pendant plusieurs semaines. Ils sont distillés une première fois sur sodium, mis à reflux pendant une journée dans les mêmes conditions et distillés une nouvelle fois sur sodium. Ils sont ensuite mis à réagir sous vide avec de l'hydrure de calcium puis au contact d'une

succession de films de sodium jusqu'à l'obtention d'une coloration bleue stable.

III PURIFICATION DES TETRAPHENYLBORURES DE METAUX ALCALINS

Le tétraphénylborure de sodium, MERCK, est recristallisé plusieurs fois dans des mélanges éther-éther de pétrole.

Le tétraphénylborure de césium est préparé par action du chlorure de césium sur une solution aqueuse de tétraphénylborure de sodium. Le sel de césium, insoluble dans l'eau, est recueilli par filtration, séché et recristallisé plusieurs fois dans des mélanges éther-éther de pétrole. Un dosage par spectrophotomètrie d'absorption atomique ne révèle aucune trace de sodium.

Les tétraphénylborures sont introduits dans des tubes laissés sous vide dynamique pendant 24 heures. Après scellement de l'appareil, le sel est rincé par le solvant d'une solution de benzophénonesodium dans le THF.

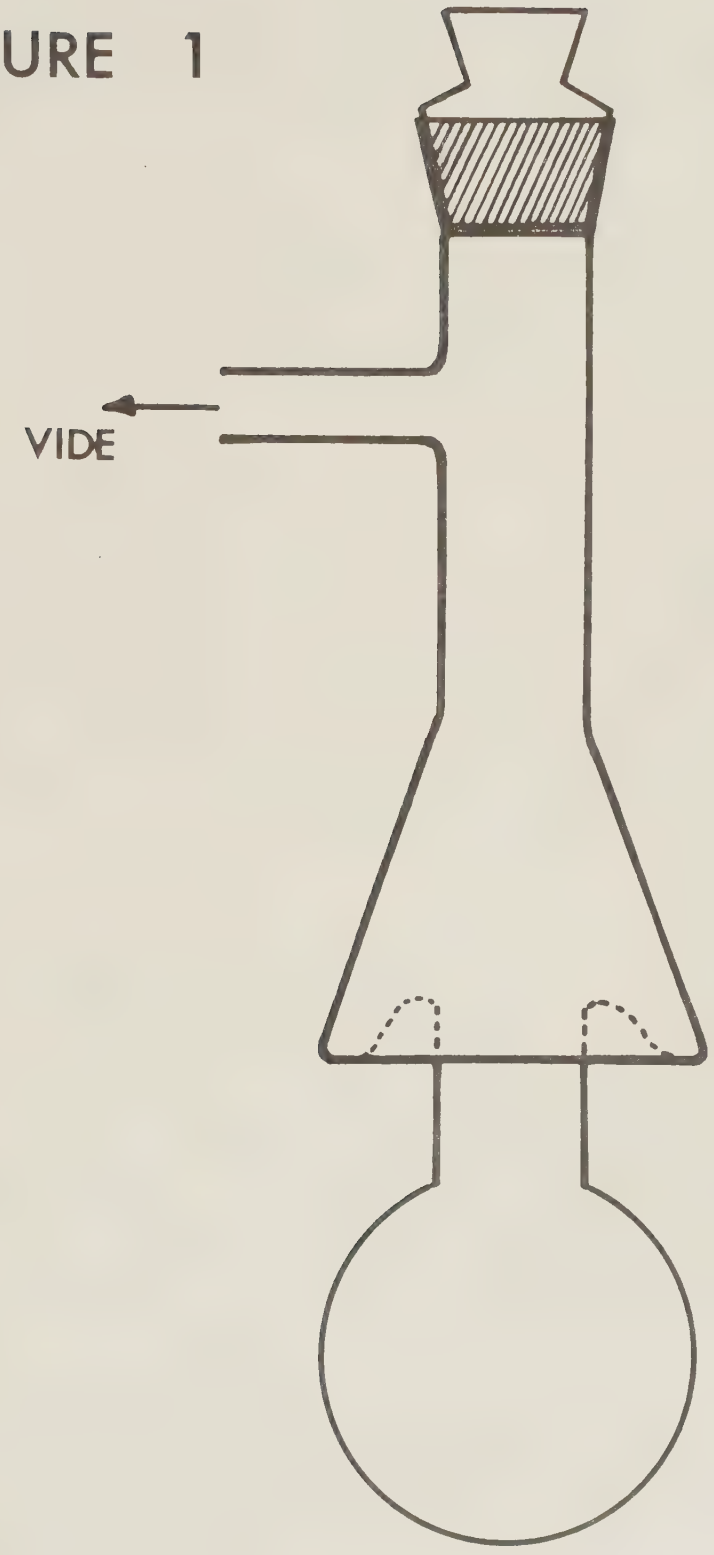
La concentration en sel de sodium est mesurée par pesée et par spectrophotométrie dans l'ultra-violet ($\varepsilon_{274\ nm}$ = 2220 dans le THF), tandis que celle en sel de césium l'est uniquement par pesée en raison de l'absence de maximum d'absorption caractéristique en ultra-violet.

IV PURIFICATION DES MACROHETEROBICYCLES

A) [211] et [221]

Les macrobicycles [211] et [221], (KRYPTOFIX MERCK), sont distillés sous un vide de l'ordre de 10^{-4} mm de mercure dans un appareil entièrement en quartz et représenté sur la figure 1 . Cette opération a été rendue nécessaire avant chaque utilisation car nous avons observé que, même conservés sous vide, au froid, et à l'abri de la lumière, un léger jaunissement des macrobicycles apparaissait avec le temps. Le produit obtenu qui est incolore, est aussitôt introduit dans des tubes munis de joints fragiles où il est purifié par passage du solvant d'une solution de benzophénonesodium dans le THF.

FIGURE 1



B) [222] et [$2_o2_o2_s$]

le [222], (KRYPTOFIX MERCK) et le [$2_o2_o2_s$] sont dissous dans 1 à 2 ml de benzène. La solution obtenue est introduite dans un tube muni de joint fragile où le macrobicycle est purifié par lyophilisation.

C) [322]

Les quantités de [322] dont nous disposions, de l'ordre de 50 mg, étant insuffisantes pour permettre une distillation sous vide, le produit a été uniquement introduit dans un tube muni de joint fragile et rincé sous vide par une solution de benzophénonesodium dans le THF.

V PREPARATION DES AMORCEURS

Les mesures cinétiques sont toujours effectuées à partir d'une solution de prépolymère, appelée "semences", dont la masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre 10.000 et 20.000. Ces solutions de semences sont préparées à partir des dérivés alcalins de diphényl-1,1 éthylène, du carbazole ou du méthyl-9 fluorène selon leurs propriétés de solubilité, de vitesse de formation et de stabilité dans les divers solvants utilisés.

A) PURIFICATION DES REACTIFS

a-) Diphényl-1,1 éthylène

Le diphényl-1,1 éthylène, après distillation sous vide dans une colonne à bande tournante, est mis à réagir sous vide sur plusieurs films de sodium jusqu'à l'obtention d'une coloration rose du film caractéristique de la formation du carbanion correspondant. Il est alors distribué par distillation sous vide dans des tubes munis de joints fragiles.

b-) Carbazole

Le carbazole, (SCHUCHARDT 99%) est recristallisé plusieurs fois dans le toluène. Il est ensuite dégazé et sublimé plusieurs fois sous vide. Il est enfin enfermé dans un tube scellé sous vide.

c-) Méthyl-9 fluorène

Le méthyl-9 fluorène est préparé suivant les méthodes déjà décrites[110]. Il est ensuite recristallisé plusieurs fois dans l'éthanol puis le méthanol[111] (F = 46°C). Enfin il est dégazé, sublimé sous vide plusieurs fois et récupéré dans un tube que l'on scelle sous vide.

d-) Naphtalène

Le naphtalène, après purification par fusion de zone, est sublimé plusieurs fois sous vide. Il est ensuite introduit et scellé sous vide dans un tube muni de joint fragile.

B) PREPARATION DES SELS ALCALINS

a-) Sels alcalins du carbazole

Les dérivés alcalins du carbazole, autrefois préparés par action directe du carbazole en solution dans un éther sur un film de métal alcalin[35], ne présentaient pas les caractéristiques de pureté suffisantes pour une étude cinétique. Nous avons adopté une méthode de préparation en deux étapes dont les résultats sont parfaitement reproductibles. Le dérivé alcalin obtenu présente alors un degré de pureté contrôlé par spectrophotométrie visible et ultra-violette des plus satisfaisants.

1. Préparation du dimère dicarbanionique du diphényl-1,1 éthylène.

La première étape consiste à faire réagir une solution de diphényl-1,1 éthylène dans le solvant éthéré étudié sur un film de métal alcalin en défaut qui conduit au dimère dicarbanionique.

Nous avons préparé successivement:

- le dérivé du lithium dans le THF.
- le dérivé de césium dans le THP, le THF, le DME et le DOX.
- le dérivé du sodium dans le THF.

Ces sels sont en général très solubles dans les solvants étudiés sauf le dimère avec le contre-ion césium dans le dioxanne où la solubilité n'excède pas 10^{-5} mole.l^{-1}.

Les concentrations des sels formés, ainsi que la présence de l'ex-

cès de diphényl 1,1 éthylène sont mesurées par spectrophotométrie visible et ultra violette.

Les longueurs d'onde des maximums caractéristiques des dérivés alcalins et alcalino-terreux du diphényl-1,1 éthylène ont été portées dans le tableau I.

2. Préparation du sel de carbazole correspondant

A la solution de dimère dicarbanionique du diphényl-1,1 éthylène on ajoute une solution de carbazole dans le même solvant. Cette solution est ajoutée par petites fractions successives jusqu'à décoloration totale de la solution de dimère.

La concentration en dérivé du carbazole est déterminée par spectrophotométrie visibleet ultraviolette. Une bonne concordance a toujours été observée entre la concentration en sel de carbazole et celle du dimère de départ.

Cette méthode de préparation présente l'avantage d'éviter la présence d'un excès trop important de carbazole qui modifie l'allure du spectre du sel correspondant; de plus, l'intervention éventuelle de celui-ci au cours des cinétiques de réaction en présence de macrobicycle est ainsi éliminée.

Nous avons préparé successivement:

- le carbazylsodium dans le THF.
- le carbazylcésium dans le THP, le THF et le DME.

Nous avons porté dans le tableau II les maximums d'absorption des sels de carbazole dans divers solvants ainsi que les coefficients d'extinction molaire correspondants.

b-) Sels alcalins du méthyl-9 fluorène.

La préparation des sels alcalins du méthyl-9 fluorène se fait exactement dans les mêmes conditions que pour ceux du carbazole.

La concentration est calculée d'après le spectre d'absorption visible et U.V.

Les sels ainsi préparés sont:

- le méthyl-9 fluorenylcésium dans le THP.
- le méthyl-9 fluorenylcésium dans le DME.

Alors que dans le THP la solution obtenue est stable, on observe dans le DME une diminution lente de la densité optique du maximum principal.

T A B L E A U I

Maximums d'absorption des dérivés alcalins du diphényl-1,1 éthylène dans divers solvants à 25°.

Contre-ion	Solvant	λ_{max} (nm)	Ref
Li^+	THF	460	(112)
Na^+	THF	470	(113)
K^+	THF	472 476	(112) (113)
Cs^+	THF	479	(113)
Ca^{++}	THF	420	(114)
Sr^{++}	THF	445	(114)
Ba^{++}	THF	447	(114)

T A B L E A U I I

Maximums d'absorption et coefficients d'extinction molaires des sels de carbazole dans divers solvants à 20° C [[C] < 10^{-3} mole.l^{-1}]

Contre-ion	Solvant	λ_{max} (nm)	ε	Réf
Mg^{++}	THF	354; 358	2840; 2610	(115)
Li^{+}	THF	371; 390		(116)
	Me THF	373; 394		(117)
	DME			
	HMPT	398,5; 422		(117)
Na^{+}				
	THP	378; 397	2930;	(6)
	THF	380; 399	2950; 2520	(118)
	DME	380; 399	3000; 2900	
K^{+}				
	THP	382; 403		(119)
	THF	383; 404	2560; 2290	(118)
	DME	384; 405		(119)
	Me THF	383; 406		(117)
	HMPT	398; 421		(119)
Cs^{+}		398,5; 422	2740;	(117)
	THP	386; 406		
	THF	387; 407,5	2870;	
	DME	387; 408		
Me_4N^{+}	THF	391; 412	2450; 2100	(120)
Bu_4N^{+}	THF	393; 414	2380; 2000	(120)
Na^{+} + [222]	THP	398; 419,5		(121)
	THF	398,5;410		
Na^{+} +[$2_o2_o2_s$]	THF	398,5;420		
K^{+} + [222]	THF	398,5; 420	2480; 2300	(122)

Devant cette absence de stabilité, nous avons renoncé à utiliser ce sel, dans le DME, pour l'amorçage du sulfure de propylène.

c-) Naphtalène-sodium

La préparation directe du naphtalène-sodium n'est pas une méthode conduisant à une pureté suffisante de l'amorceur par suite de la formation parallèle de carbanions dérivés du dihydronaphtalène[123]. Nous avons utilisé la méthode de préparation, préconisée par GOURDENNE[124], qui consiste à préparer directement l'amorceur par action d'une solution de naphtalène dans le THF sur un film de sodium en excès puis à former dans cette solution des oligomères de polybutadiène vivant par distillation du butadiène sur une couronne de sodium placée à la partie supérieure du ballon. Le polymère formé réagit alors avec le dérivé du dihydronaphtalène . On fait alors distiller le solvant sur un nouveau film de sodium; le naphtalène est entraîné et sublimé. On recueille ainsi dans le nouveau ballon une solution de naphtalène-sodium débarrassée de traces de dihydronaphtalène. La concentration et la pureté du naphtalène-sodium sont contrôlées par spectrophotométrie ultra-violette et visible (ε_{323nm} = 16.000).

C) PREPARATION DES SEMENCES

Sur les solutions d'amorceur ainsi préparées, on fait distiller sous vide une petite quantité de sulfure de propylène. On contrôle la réaction d'amorçage par spectrophotométrie jusqu'à disparition totale des maximums caractéristiques de l'amorceur.

Les réactions d'amorçage par les sels de carbazole sont lentes et peuvent, dans le cas du carbazylsodium, nécessiter l'addition de nouvelles quantités de monomère.

L'amorçage du sulfure de propylène par le dimère du diphényl-1,1 éthylène avec le contre-ion lithium est instantanée (décoloration immédiate de la solution); il en est de même dans le cas du naphtalène-sodium.

Le méthyl-9 fluorenyl-césium en solution dans le dioxanne n'amorce le sulfure de propylène qu'après une mise en contact de plusieurs jours.

Les semences ainsi préparées sont conditionnées sous vide après autodilution (distillation de solvant sur paroi froide d'un tube dans l'autre) de façon à disposer d'une gamme suffisamment grande de concentrations.

VI TECHNIQUES DE POLYMERISATION: DILATOMETRIE

Deux techniques de polymérisations dites lente et rapide ont été utilisées suivant les vitesses de polymérisation.

1- Dilatométrie lente

Nous avons utilisé la technique mise au point par J.C FAVIER [4]. L'appareil de remplissage du dilatomètre est représenté figure 2. Le dilatomètre D est muni d'un agitateur magnétique A enrobé de verre, il peut être séparé du reste de l'appareil par l'intermédiaire d'une soupape magnétique à joint rodé B. Cette soupape est suffisamment étanche pour qu'il n'y ait pas de distillation des réactifs entre le tube capillaire et le tube de trop plein "p", tous deux étant maintenus à la même température.

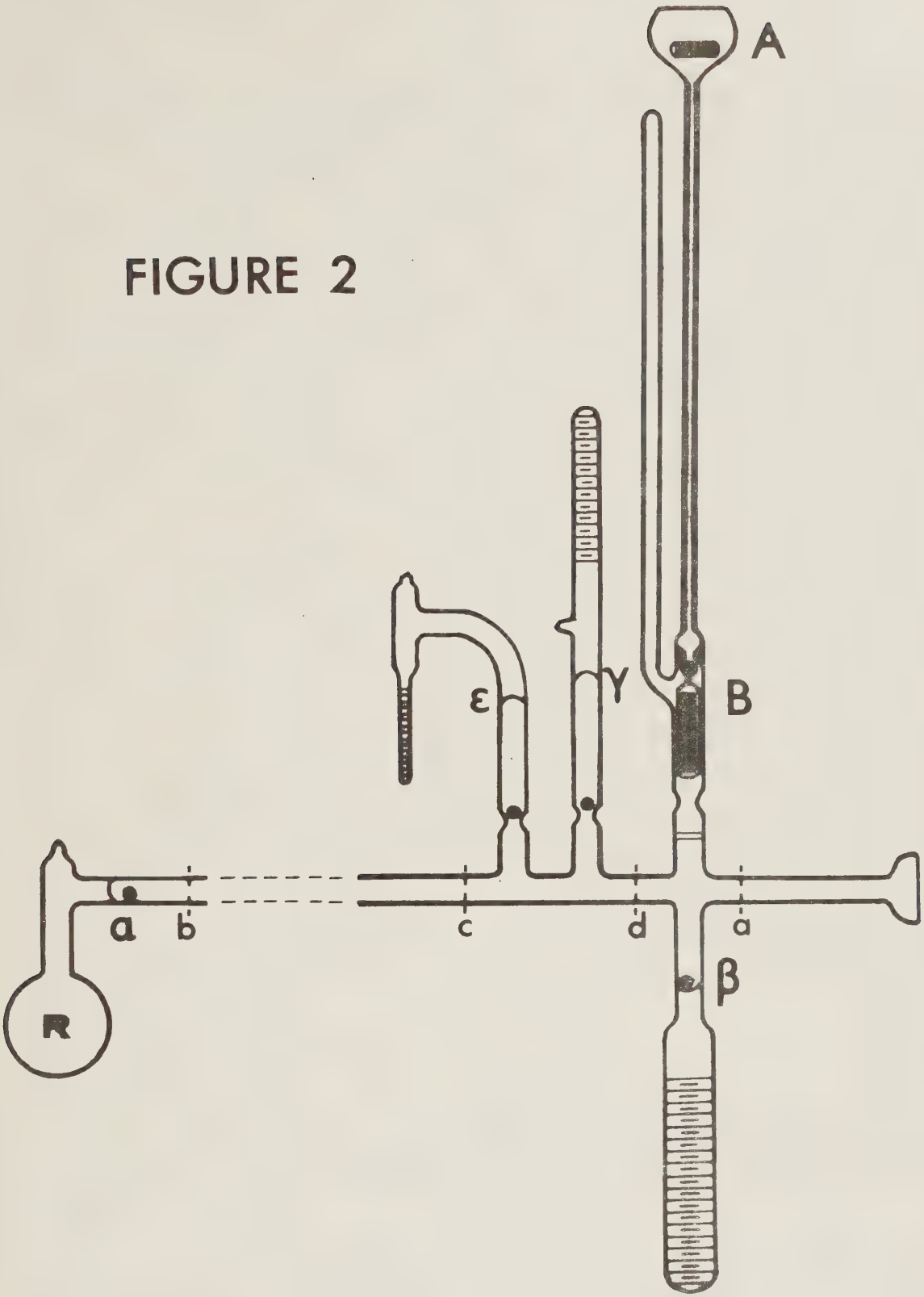
En général, trois à quatre montages identiques à celui de la figure 2 sont disposés en série. L'appareil est scellé en a sous un vide de 10^{-6} mm de mercure après dégazage pendant plusieurs heures à la flamme. Le catalyseur de rinçage R (solution de benzophénonesodium dans le THF ou du THF bleu sur film de sodium) est alors décongelé le joint fragile α ayant été cassé: on fait distiller le solvant le long des parois de l'appareil. Après rinçage de l'appareil, le solvant est redistillé en R, congelé et éliminé par scellement en b. Les différents montages de dilatométrie sont alors scellés en c.

On casse le joint fragile β et éventuellement γ correspondant à celu du tube contenant la solution de tétraphénylborure. Après rinçage des parois, le joint fragile ε est cassé après avoir congelé la solution de semences. On fait ensuite distiller le monomère, l'opération terminée, les tubes inutiles sont éliminés par scellement en d. Les semences sont alors décongelées et agitées afin d'homogénéiser le milieu. Puis l'appareil est retourné et la solution dont le volume est supérieur à celui du dilatomètre s'écoule en A. Le volume est ajusté dans D au moyen du tube de trop plein et l'appareil est plongé dans une enceinte thermorégulée. Nous suivons alors la descente du ménisque dans le capillaire à l'aide d'un cathétomètre au 1/20° de mm et notons l'abaissement en fonction du temps.

2- Dilatométrie rapide

Dans le cas où les mesures cinétiques sont rapides, la technique

FIGURE 2



précédente n'est pas applicable car les premières mesures ne seraient possibles qu'après un avancement important de la réaction.

Le dilatomètre utilisé, dérivant de la technique expérimentale mise au point par A. POLTON[125] a été adopté par TERSAC à la polymérisation des épisulfures. L'appareil est représenté figure 3. Plusieurs appareils du même type sont soudés à la suite (comme dans les cas des dilatométries lentes). L'appareil est dégazé à la flamme sous un vide poussé. Il est ensuite scellé en α. Le THF de la solution de benzophénone-sodium contenu dans le récipient SR est utilisé pour rincer les parois de l'appareil par distillation sur paroi froide. Une fois le solvant ramené en SR, celui-ci est congelé puis éliminé par scellement en β.

Les différents montages sont séparés par scellement en δ. Pour chaque montage, les joints fragiles b et c correspondant respectivement aux tubes de semences et de macrobicycle, sont cassés. Le macrobicycle est introduit dans le tube S par rinçage du tube K à l'aide du solvant du tube de semences. Le tube K est alors éliminé par scellement en γ.

L'appareil est retourné, le niveau des semences ajusté dans D à l'aide du tube de trop plein. L'appareil est alors plongé dans une enceinte thermorégulée. Une fois l'équilibre de température atteint, on casse l'ampoule de monomère M à l'aide du brise ampoule A actionné par ur aimant extérieur au corps du dilatomètre. La bulle contenue dans l'ampoule est éliminée et l'on suit la descente du ménisque dans le capillaire comme pour les dilatométries lentes.

VII MESURE DES CONDUCTIVITES

Nous avons utilisé le dispositif expérimental mis au point au laboratoire[30][126]. La cellule de conductivité est représentée sur la figure 4.

Elle comporte deux électrodes cylindriques de platine P concentriques de 20 mm de hauteur fixées de façon rigide aux parois et reliées avec l'extérieur au moyen d'un joint étanche tungstène-pyrex. Un autre type de cellule a été utilisé où les électrodes sont constituées par deux plaques parallèles en platine.

FIGURE 3

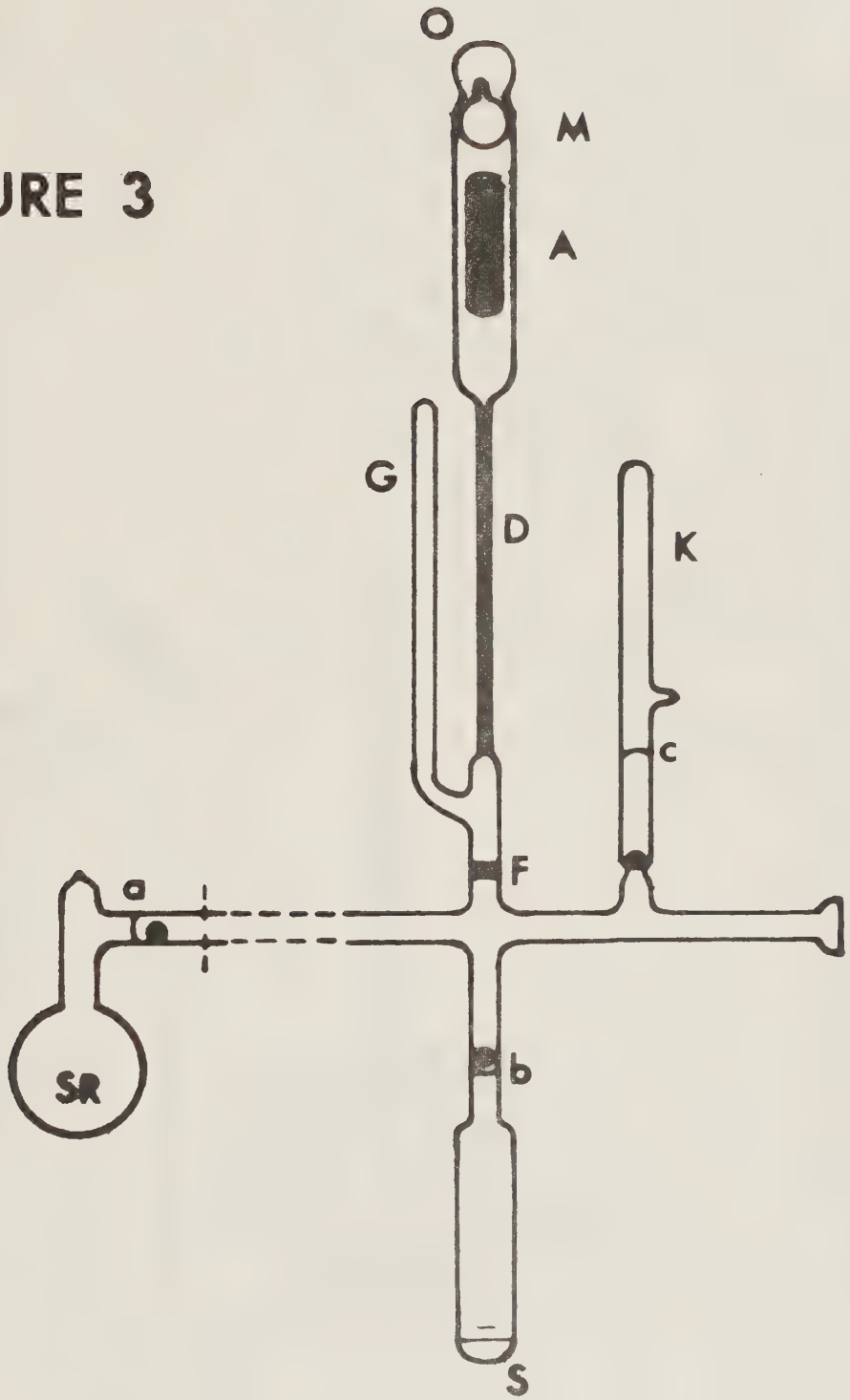
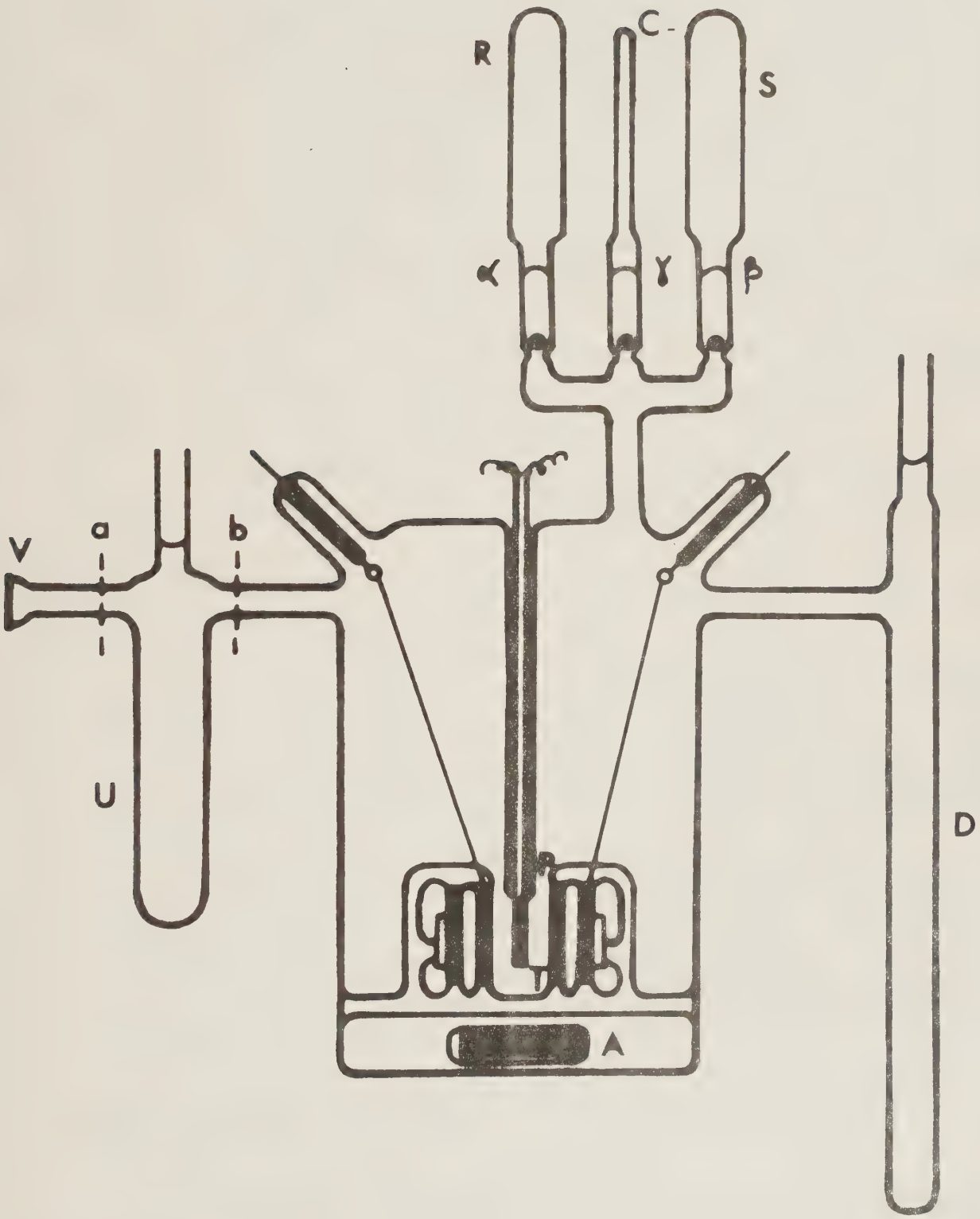


FIGURE 4



On fait le vide dans l'appareil par l'intermédiaire du rodage V, puis après dégazage à la flamme sous un vide de 10^{-6} mm de mercure on scelle en a. Le joint fragile α du tube contenant le catalyseur de rinçage (solution de benzophénonesodium dans le THF) est cassé. La solution s'écoule dans la cellule où on la laisse en contact pendant plusieurs heures. Cette solution est versée dans le tube U d'où l'on fait distiller le solvant dans la cellule de façon à éliminer toutes traces de benzophénonesodium. Une fois le rinçage terminé, la solution est congelée et le tube U est éliminé par scellement en b. On casse alors le joint fragile β et la solution contenant l'électrolyte à étudier s' écoule dans la cellule. Après rinçage des parois du tube, on mesure s'il y a lieu la concentration en sel par l'intermédiaire de la cellule en quartz Q.

On casse ensuite le joint fragile γ, et le macrobicyde contenu dans le tube est introduit dans la cellule en faisant ruisseler du solvant par distillation du THF sur parois froides.

Les conductivités sont mesurées à l'aide d'un pont d'impédance WAYNE-KERR B 641. La température est mesurée à l'aide d'une sonde étalonnée CORECI.

La cellule est plongée dans un bain d'alcool et entourée d'une cage de FARADAY.

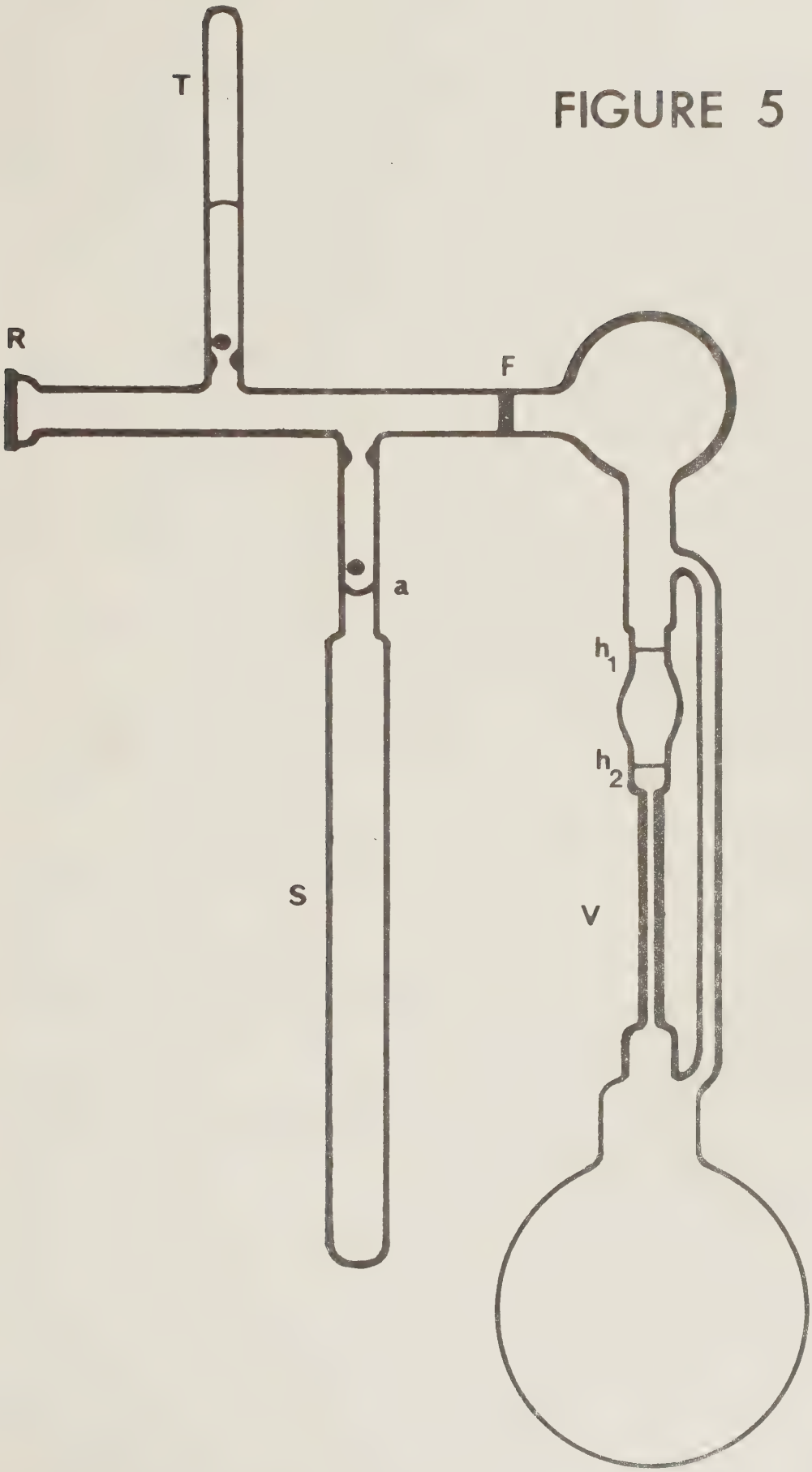
La variation de concentrations est réalisée par autodilution. On verse une partie de la solution dans le tube dilueur D et le solvant est réintroduit dans la cellule de conductivité par distillation sur paroi froide. La nouvelle concentration est calculée d'après la mesure des volumes. Cette méthode présente l'avantage de ne pas introduire de nouvelles quantités de solvant.

Les constantes des cellules que nous avons utilisées étaient égales à 0,0257, 0,0276 et 0,0201 (± 0,0003). Elles ont été déterminées par la mesure de la conductivité de solutions de tétraphénylborure de tétrabutylammonium dans le dichloro-1,2 éthane suivant la méthode préconisée par ZWOLENIK et FUOSS[127].

VIII MESURES DES VISCOSITES

Pour étudier les associations des polymères vivants ou pour déterminer les viscosités de certaines solutions de polymères, nous avons réalisé des mesures à l'aide de l'appareil représenté sur la figure 5 .

FIGURE 5



Cet appareil est constitué d'un viscosimètre V du type Ubbelhode dont le diamètre du capillaire est compris entre 1 et 2 mm de diamètre, du tube de semences S à étudier et éventuellement d'un tube T de bromure d'éthyle utilisé comme agent de terminaison. Le viscosimètre est isolé du reste de l'appareil par l'intermédiaire d'un fritté F destiné à arrêter les débris de verre susceptibles, d'obturer le capillaire et de fausser les résultats.

L'appareil est relié au groupe de vide par l'intermédiaire du rodage R. Après dégazage à la flamme pendant plusieurs heures l'appareil est scellé en α sous un vide de l'ordre de 10^{-6} mm de mercure. Le joint fragile a est alors cassé et la solution de polymère est introduite par écoulement dans le viscosimètre V.

Le tube T permet alors de réaliser des mesures de viscosité à des concentrations différentes en opérant par autodilution.

Pour les mesures des temps d'écoulement entre les repères h_1 et h_2, le viscosimètre est plongé entièrement dans une enceinte thermorégulée.

Les mesures d'associations sont effectuées par comparaison des temps d'écoulement entre la solution de polymère vivant et la même solution de polymère pour lequel les extrémités actives sont terminées par le bromure d'éthyle.

Les mesures de la viscosité d'une solution de polymère sont effectuées par comparaison avec les temps d'écoulement de solvant dont la viscosité est connue.

IX MESURES DES MASSES MOLECULAIRES.

Les masses moléculaires moyenne en nombre des polymères ont été déterminées à l'aide d'un osmomètre automatique à membrane MECHROLAB type 501. Les mesures ont été effectuées à 37°C dans le toluène.

CHAPITRE IV

ETUDE CONDUCTIMETRIQUE

I RAPPELS THEORIQUES

1- Calcul de la constante de dissociation - Equations de conductivité.

Considérons l'équilibre ionique suivant:

$$A\,B \rightleftarrows A^- + B^+$$

la constante de dissociation K_D est égale à:

$$K_D = \frac{[A^-][B^+]}{[AB]}$$

d'après la loi d'action de masse.

Si C est la concentration globale en électrolyte, γ le coefficient de dissociation et f le coefficient moyen d'activité des ions libres, K_D s'écrit:

$$K_D = \frac{C\gamma^2 f^2}{1-\gamma} \qquad (1)$$

On appelle conductivité spécifique χ l'inverse de la résistance d'1 ml de la solution d'électrolyte. Λ représente la conductivité équivalente définie par:

$$\Lambda = \frac{1000\,\chi}{C}$$

La limite de Λ lorsque la concentration en électrolyte C tend vers

zéro est appelée conductivité équivalente limite Λo.

Pour un électrolyte faible en solution dans un solvant de constante diélectrique D et de viscosité η, SHEDLOVSKY[128] a montré que:

$$\Lambda = \gamma[\Lambda o - S(C\gamma)^{1/2}] \quad (2)$$

S est de la forme $\alpha\Lambda o + \beta$ avec:

$$\alpha = \frac{0,8204.10^6}{(DT)^{3/2}} \qquad \text{et} \qquad \beta = \frac{82,5}{\eta(DT)^{1/2}}$$

Pour résoudre l'équation (2), FUOSS[22,129] a montré que γ pouvait se mettre sous la forme:

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda o F(z)}$$

où $$z = \left(\frac{S}{\Lambda o^{3/2}}\right)(C\Lambda)^{1/2}$$

et $$F(z) = \frac{4}{3}\cos^2\left[\frac{1}{3}\cos^{-1}\left(-3^{3/2}\frac{z}{2}\right)\right]$$

En remplaçant γ par sa valeur dans l'expression de K_D [équation (1)], on obtient l'équation de conductivité de FUOSS - SHEDLOVSKY:

$$\frac{F(z)}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda o} + \frac{C\Lambda f^2}{K_D \Lambda o^2 F(z)} \qquad (3)$$

Cette équation est très généralement utilisée dans le cas des électrolytes en solution dans les solvants peu polaires. Le coefficient moyen d'activité des ions libres f est calculé d'après l'équation limite suivante:

$$\log f = - \frac{1,825.10^6}{(DT)^{3/2}} (C\gamma)^{1/2} \qquad (4)$$

L'exploitation des résultats conductimétriques selon l'équation (3) se fait alors de la façon suivante: On choisit arbitrairement une valeur de Λo qui permet de calculer la fonction $\frac{F(z)}{\Lambda}$. A condition que l'électrolyte soit suffisamment dissocié, on obtient une droite en portant sur un graphique $\frac{F(z)}{\Lambda}$ en fonction de $\frac{C\Lambda f^2}{F(z)}$. L'ordonnée à l'origine conduit à une nouvelle valeur de Λo qui est alors utilisée pour calculer à nouveau la droite de FUOSS. Ceci est répété jusqu'à convergence entre la valeur de Λo obtenue et celle introduite dans le calcul. Les valeurs de l'ordonnée à l'origine $(\frac{1}{\Lambda o})$ et de

la pente ($\frac{1}{\Lambda o^2 K_D}$) sont alors déterminées par la méthode des moindres carrés et permettent l'obtention de Λo et de K_D.

L'équation de FUOSS - SHEDLOVSKY est une équation de conductivité très simplifiée. En fait, la théorie de la conductivité des électrolytes symétriques en solution diluée peut être représentée par la série suivante d'équations:

$$\Lambda = \gamma[\Lambda o - SC^{1/2}\gamma^{1/2} + EC\gamma \log C\gamma + J_{(R)}C\gamma + J_{3/2(R)}C^{3/2}\gamma^{3/2} + O(C^2)] \quad (5)$$

$$K_D = \frac{C\gamma f^2}{1-\gamma} = \frac{1}{K_A} \quad (1)$$

$$\text{Ln}f = -\frac{AC^{1/2}\gamma^{1/2}}{1 + B.R} \quad (6)$$

ainsi que l'a montré JUSTICE[130].

L'équation (5) est l'équation de FUOSS - HSIA[131] développée par FERNANDEZ - PRINI[132]. L'équation (1) représente la loi d'action de masse dans laquelle est utilisé le coefficient moyen d'activité des ions libres généralisé à l'association au sens de BJERRUM.

La méthode de calcul préconisée par JUSTICE est la suivante: les paramètres Λo, $J_{3/2}$ et K_A sont optimisés, la valeur de R dans l'équation (6) et dans la fonction $J_{(R)}$ de l'équation (5) étant fixée égale à q: distance critique de BJERRUM:

$$R = q = \frac{z^2e^2}{2DkT}$$

Le calcul est effectué à l'aide d'un programme de calcul décrit par JUSTICE et coll[133]. Cette méthode a été appliquée avec succès dans des milieux de constante diélectrique supérieure à 5,4[134]. Il faut remarquer que la méthode de FUOSS décrite précédemment consiste en une détermination graphique de Λo et de K_D à partir du système d'équations (5) (1) et (6) dans lesquelles seules les lois limites sont prises en considération en ce qui concerne les équations (5) et (6).

2- Mobilités ioniques - Rayon de STOKES.

La mobilité u d'un ion est définie par la vitesse de déplacement de cet ion sous l'influence d'un gradient de potentiel de 1 volt - cm^{-1}.

La conductivité équivalente ionique λ est reliée de façon simple à la mobilité: $\lambda = Fu$, F étant le Faraday.

STOKES a calculé la résistance de friction pour une particule sphérique se déplaçant dans un milieu hydrodynamique idéal. On a la relation suivante entre le rayon de l'ion considéré comme sphérique, sa conductivité équivalente limite λo et la viscosité du milieu η:

$$R_s = \frac{0,82}{\lambda_o \eta} \qquad (7)$$

(R_s en Å, λo en $cm^2 \Omega^{-1}$ équiv.$^{-1}$ et η en poises).

La règle de WALDEN est une conséquence de la loi de STOKES. WALDEN[135] a trouvé que la conductivité équivalente limite Λo du picrate de tétraéthylammonium obéissait à la relation suivante:

$$\Lambda_o \eta = \text{constante} \qquad (8)$$

dans de nombreux solvants y compris l'eau. Cette règle a été vérifiée pour des cations et des anions de taille importante.

Cependant, la loi de STOKES n'est pas vérifiée pour des petits ions. Elle ne tient pas compte, en particulier, du fait que la force de friction qui s'applique à un ion en mouvement ne dépend pas seulement de la viscosité du milieu mais aussi de ses propriétés diélectriques. FUOSS[136] a proposé la relation suivante: $R_s D = B + R_\infty D$ où R_∞ est la valeur du rayon de STOKES dans un milieu de constante diélectrique infinie, R_s le rayon de STOKES apparent mesuré, D la constante diélectrique du milieu et B une constante.

Un traitement théorique de ce phénomène a été donné par BOYD[137] et ZWANZIG[138]. La théorie de ZWANZIG récemment révisée [128 b] prédit de façon quantitative la relation entre la conductivité équivalente limite et le rayon ionique pour les solvants dipolaires aprotiques. Celle-ci est exprimée par la relation suivante:

$$\lambda_{io}\eta = \frac{zeF}{A_V \pi R_i + A_D \frac{(ze)^2}{R_i^3} \frac{(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)\tau}{\varepsilon_o(2\varepsilon_o + 1)\eta}} \qquad (9)$$

A_V et A_D sont des coefficients respectivement égaux à 6 et 3/8 dans le cas d'une adhérence parfaite des molécules de solvant qui entourent l'ion et dans le cas d'un glissement idéal de celles-ci. ε_o et ε_∞ sont les constantes diélectriques statique et optique (haute-fréquence). τ représente le temps de relaxation du solvant. Pour un solvant donné, $\lambda_{io}\eta$ est maximum pour une certaine valeur de R_i telle que:

$$(R_i \text{ max})^4 = \frac{12\ A_D}{A_V} \cdot \frac{e^2\ (\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_o\ (2\varepsilon_o + 1)} \cdot \frac{\tau}{4\pi\eta}$$

3- Paramètres de distances interioniques.

Les solutions électrolytiques diluées peuvent être décrites selon des théories fondées sur le modèle de la "sphère en milieu continu". Dans ce modèle, les ions sont assimilés à des sphères chargées, rigides, non polarisables, immergées dans un milieu continu caractérisé par la viscosité η et la constante diélectrique D du solvant. Ce modèle ne tient absolument pas compte des interactions ions-solvant. Le milieu est supposé continu alors qu'il est discontinu. Cette approximation n'est concevable que si les molécules de solvant ont une taille plus petite que celle des ions. Enfin la constante diélectrique du milieu est supposée uniforme alors qu'elle peut être notablement différente au voisinage des ions.

Cependant un tel modèle a conduit à des résultats en bon accord avec l'expérience, notamment pour les solutions de sels d'ammonium quaternaire.

BJERRUM[139] a introduit le premier le concept de la paire d'ions par le raisonnement suivant: si l'on suppose des ions sphériques de rayon $\frac{a}{2}$ dans un solvant de constante diélectrique D, à une température T, on peut déterminer la probabilité W(r) de trouver deux ions de charge opposée, à une distance r. Celle-ci peut être calculée à partir du nombre de cations présents dans une couronne sphérique d'épaisseur dr et de rayon r autour d'un anion. Si n est le nombre de cations par unité de volume, on a:

$$W(r)\ dr = 4\pi n r^2 dr \qquad \exp\left(\frac{e^2}{rDkT}\right)$$

Cette fonction de distribution passe par un minimum pour

$$R = q = \frac{e^2}{2DkT} \qquad (10)$$

La distance q est appelée distance critique de BJERRUM. Les ions se trouvant à une distance de l'ion de référence telle que r > q sont des ions libres. Ceux pour lesquels a < r < q sont considérés comme associés. q est uniquement caractéristique du solvant; a représente la distance minimum d'approche de l'ion associé à l'ion central. L'intégration de la fonction de distribution permet de calculer la constante d'association $K_A = \frac{1}{K_D}$:

$$K_A = \frac{4\pi N}{1000} \int_a^{R=q} r^2 \exp\left(\frac{e^2}{rDkT}\right) dr \qquad (11)$$

Le modèle de la paire d'ions de BJERRUM a été critiqué principalement en raison de la séparation quelque peu arbitraire entre paires d'ions et ions libres représentée par la distance R = q.

FUOSS[22,140] a proposé une autre équation pour la constante d'association de deux ions en contact. Il imagine un anion sphérique de rayon a et un cation ponctuel. La probabilité pour que le cation pénètre à l'intérieur de l'anion permet de calculer la constante d'association.

$$K_A = \frac{4\ Na^3}{3000} \exp\left(\frac{e^2}{aDkT}\right) \qquad (12)$$

Cette équation est très généralement utilisée pour les conductivités dans les milieux faiblement polaires. Il faut noter que dans ce modèle, les deux ions sont soit en contact soit infiniment éloignés l'un de l'autre.

Une approche thermodynamique différente a été effectuée par DENISON et RAMSEY[141] en appliquant le cycle de BORN au problème. Ces auteurs considèrent deux ions en contact dans un milieu de constante diélectrique D. Ils calculent la variation d'énergie libre électrostatique du système lorsque ces deux ions se séparent pour être à une distance infinie l'un de l'autre:

$$\Delta G = \frac{Ne^2}{aD}$$

d'où les expressions des variations d'enthalpie et d'entropie lors de la la dissociation d'une paire d'ions en contact sont les suivantes:

$$\Delta H_D = \frac{Ne^2}{aD}\left(1 + \frac{\partial \mathrm{Ln}D}{\partial \mathrm{Ln}T}\right) \qquad (13)$$

$$\Delta S_D = \frac{Ne^2}{aD} \quad \frac{\partial LnD}{T} \qquad (14)$$

Le terme $\frac{\partial LnD}{\partial LnT}$ est toujours négatif et plus grand que 1 en valeur absolue pour la majorité des solvants. Ce simple traitement est en faveur d'un processus de dissociation exothermique qui a été observé dans la plupart des cas. Il convient de remarquer que l'expression de ΔH_D [équation (13)] s'obtient également en remplaçant K_D donné par la formule de FUOSS [équation (12)] dans la relation thermodynamique classique:

$$\Delta H_D = - R \frac{dLnK_D}{d(\frac{1}{T})} \qquad (15)$$

4- Conclusions.

L'étude cinétique de la polymérisation anionique du sulfure de propylène nécessite la détermination de la constante de dissociation des centres actifs thiolate correspondant aux différents contre-ions étudiés. Afin de connaître les conductivités équivalentes limites λ_o^+ des cations alcalins complexés par les macrohétérobicycles, nous avons tout d'abord mesuré la conductivité des tétraphénylborures associés à ces nouveaux cations, en solution dans le THF, à différentes températures. Les mesures de conductivité ont été ensuite effectuées sur des solutions de polysulfure de propylène vivant, de faible masse moléculaire, avec les contre-ions césium et le contre-ion sodium complexé par le [222].

La technique expérimentale a été décrite auparavant (voir chapitre III p 35).

En ce qui concerne les électrolytes micromoléculaires, les résultats ont d'abord été exploités en appliquant la méthode de FUOSS[22,129,140] pour déterminer Λ_o et K_D ainsi que nous l'avons exposé p.39. Nous avons vu que dans cette méthode seules les lois limites sont prises en considération en ce qui concerne les équations générales (5) et (6). Nous avons, par ailleurs, exploité les données conductimétriques selon la méthode proposée par JUSTICE[133] afin de comparer les résultats obtenus avec les deux méthodes.

A partir des valeurs de Λ_o obtenus, nous avons calculé les conductivités équivalentes limites λ_o^+ des cations complexés ainsi que les rayons de STOKES correspondants. Nous avons également examiné la théorie

de ZWANZIG[138] concernant l'effet de friction diélectrique sur la mobilité des ions dans le THF.

La distance minimale d'approche a de deux ions pour former une paire d'ions a été calculée à partir de la valeur expérimentale de K_D en résolvant en a l'équation de FUOSS [équation (12)]. Pour rester cohérents avec la méthode d'exploitation de JUSTICE, nous avons d'autre part déterminé cette distance a à partir de l'équation plus générale due à BJERRUM [équation (11)].

Enfin les grandeurs thermodynamiques ΔH_D et ΔS_D ont été déterminées expérimentalement à partir de la courbe représentative de la fonction $\log K_D = f\ (\frac{1}{T})$.

Les résultats conductimétriques correspondant aux solutions de polysulfure de propylène vivant dans le THF ont été exploités selon la méthode de FUOSS.

Pour tous ces calculs, nous avons utilisé les valeurs des constantes physiques du THF données par SZWARC et coll[142].

$$D = - 1,495 + \frac{2660}{T}$$

$$\frac{dLnD}{dLnT} = - 1,16$$

$$\log \eta = - 3,655 + \frac{393}{T}$$

$$\frac{dLnv}{dT} = 0,001085$$

v est le volume molaire du solvant.

II ETUDE DE LA CONDUCTIVITE DES TETRAPHENYLBORURES

La conductivité des tétraphénylborures alcalins, en solution dans le THF, a été étudiée par SZWARC et coll[142 -144] et par IVIN et coll[145]. Le comportement conductimétrique de quelques tétraphénylborures d'ammonium quaternaire a été également examiné dans ce même solvant[146,142,143]. Les résultats ont été exploités selon la méthode de FUOSS exposée dans le paragraphe précédent. Tous ces sels sont suffisamment dissociés dans le THF pour permettre la détermination graphique des conductivités équivalentes

limites Λ_o. Nous avons effectué des mesures de conductivité sur des solutions des tétraphénylborures suivants dans le THF: $\emptyset_4$BNa + [221], $\emptyset_4$BNa + [222] $\emptyset_4$BK, $\emptyset_4$BK + 222, $\emptyset_4$BCs et $\emptyset_4$BCs + [322], à différentes températures comprises entre + 20° et - 70° C. Les résultats ont été exploités selon la méthode de FUOSS pour pouvoir être comparés à ceux d'autres auteurs et selon la méthode de JUSTICE. Nous avons également réexaminé par cette méthode les données conductimétriques obtenues précédemment au laboratoire[146] pour les solutions de tétraphénylborure de sodium et d'ammonium quaternaire dans le THF.

1- Description et précision des mesures.

La concentration initiale des solutions de tétraphénylborures a été déterminée par dosage spectrophotométrique à la température ordinaire. Les tétraphénylborures complexés présentent des spectres d'absorption en ultraviolet tout à fait comparables à celui du tétraphénylborure de sodium dans le THF. La valeur du coefficient d'extinction molaire ε du maximum situé à 274 nm est égale à 2220 comme dans le cas du tétraphénylborure de sodium non complexé et des tétraphénylborures d'ammonium quaternaire[133,136]. On observe, par contre, un léger déplacement du maximum vers les plus courtes longueurs d'onde pour $\emptyset_4$BK non complexé et seulement un épaulement pour $\emptyset_4$BCs. De plus la valeur de ε est un peu plus faible pour $\emptyset_4$BK ($\varepsilon_{273\ nm}$ = 2030 déterminé à partir d'une solution de concentration connue par pesée). Dans le cas de $\emptyset_4$BCs, la concentration initiale a été déterminée par pesée.

La quantité d'agent complexant ajoutée est supérieure à la concentration en sel. Nous avons effectué les mesures de conductivité pour des rapports [221] / $\emptyset_4$BNa, [222] / $\emptyset_4$BNa, [222] /$\emptyset_4$BK et [322] / $\emptyset_4$BCs égaux à 1,9; 1,4, 1,2 et 1,5 respectivement.

On constate, en général, une excellente stabilité de la conductivité des solutions, toutefois on observe une légère décroissance au cours du temps, dans le cas des solutions complexées très diluées. A la fin d'une série de mesures la majorité du sel se trouve à sec dans le tube dilueur. Après redissolution dans le solvant et transfert de la solution dans la cellule, on retrouve la valeur initiale de la conductivité à 1% près.

D'une façon générale, l'erreur commise sur la détermination de Λ est égale à la somme des erreurs commises sur la concentration, sur la constante de cellule et sur la mesure de conductibilité χ de la solution. En ce qui concerne les erreurs effectuées sur la détermination de χ, elles sont négligeables devant l'erreur provenant de la détermination de la concentration de la solution. Selon le procédé d'autodilution que nous avons utilisé

(voir chapitre IIIp 49)

$$C_i = \frac{C_{i-1}(v_t - v_i)}{v_t}$$

où v_t et v_i représentent respectivement le volume total de la solution et le volume de la prise.

On a donc:

$$\frac{\Delta C_i}{C_i} \leq \frac{\Delta C_o}{C_o} + i\,\frac{\Delta v_t}{v_t} + \Sigma_i\,\frac{\Delta(v_t - v_i)}{(v_t - v_i)}$$

Les deux premiers termes constituent des erreurs systématiques dont la somme est inférieure ou égale à 5%. Le dernier terme représente des erreurs aléatoires qui apparaissent dans la différence $\Delta\Lambda$ observée entre les valeurs expérimentales et calculées. Celles ci sont inférieures à 1% (voir tableau IV).

En résumé, la dispersion des points expérimentaux sur chaque courbe $\Lambda = f(C)$ est inférieure à 1% mais la position de chaque courbe dans le graphe Λ,C n'est connue qu'à 5% près. Cette distinction est importante car le premier type d'erreurs (dispersion) affecte essentiellement K_D alors que le second type d'erreurs affecte essentiellement Λ_o.

L'erreur provenant de la température est négligeable. En effet, nous avons effectué plusieurs séries de mesures sur une même solution et noté la valeur de la conductivité à différentes températures lors du refroidissement puis lors du réchauffage de la solution. Les mesures sont tout à fait reproductibles et coïncident avec les valeurs obtenues lorsque l'appareil est plongé dans un bain soigneusement thermorégulé à la température considérée. L'écart maximum observé est inférieur à 1%.

2- Résultats expérimentaux.

Les résultats sont indiqués dans les tableaux III à XV. Les valeurs des concentrations aux différentes températures sont déduites des valeurs mesurées à 20° C en tenant compte de la variation de la densité du THF avec la température $d\mathrm{Ln}\, v/dt = 0{,}001085$ où v est le volume molaire du solvant [132].

Dans le tableau IV, nous avons indiqué, à titre d'exemple, les différences $\Delta\Lambda$ entre les valeurs expérimentales et calculées selon l'équation [5] pour $\emptyset_4$BK, à + 20° C et à - 60° C. On constate bien que la dispersion reste, dans tous les cas, très voisine de 1%; ceci aux deux extrémités

T A B L E A U III

Valeurs de la conductivité équivalente Λ en fonction de la concentration C pour les tétraphénylborures de sodium complexés dans le THF

Contre-ion	$C.10^5$ mole.l^{-1} à +20°	Λ + 20°C	Λ + 15°C	Λ + 10°C	Λ 0°C	Λ - 10°C	Λ -20°C	Λ - 30°C	Λ - 40°C	Λ - 50°C	Λ - 60°C	Λ - 70°C
Na^+ a) + [221]	27,30	35,6	33,8	32,2	29,1	26,1	23,0	20,0	17,0	14,4	12,0	9,9
	14,50	42,5	40,2	38,2	34,3	30,4	26,7	23,3	20,1	17,0	14,1	11,5
	7,48	49,8	47,2	44,9	40,3	35,7	31,3	27,2	23,2	19,7	15,9	13,0
	3,75	56,7	53,6	50,6	45,1	40,0	34,8	30,0	26,0	21,7	17,9	14,4
	1,81	62,5	59,3	56,0	50,0	43,9	38,5	33,1	28,2	23,7	19,2	15,5
σ_Λ		0,11	0,12	0,17	0,29	0,71	0,30	0,26	0,07	0,14	0,14	0,03
Na^+ b) + [222]	38,60	30,5	-	28,0	25,7	23,2	20,7	18,3	15,8	13,5	11,3	-
	18,20	37,5	-	34,1	30,8	27,6	24,4	21,3	18,2	15,5	12,8	-
	7,63	46,3	-	42,1	37,7	33,7	29,7	25,8	22,0	18,7	15,3	-
	2,95	54,9	-	49,3	39,1	39,1	34,1	29,2	25,3	21,1	17,1	-

a) $[221]/[Na^+] = 1,9$

b) $[222]/[Na^+] = 1,4$

TABLEAU IV

Valeurs de la conductivité équivalente Λ en fonction de la concentration C pour le tétraphénylborure de potassium dans le THF.

$C.10^5$ mole.l à 20°C	Λ + 20°C (ΔΛ)	Λ + 10°C	Λ 0°C	Λ - 10°C	Λ - 20°C	Λ - 30°C	Λ - 40°C	Λ - 50°C	Λ - 60°C
52,0	25,3 (-0,14)	24,7	23,7	22,3	20,6	18,6	16,5	14,3	12,0 (-0,05)
25,0	32,5 (+0,31)	31,5	29,9	27,9	25,5	23,0	20,2	17,5	14,6 (+0,16)
12,8	39,3 (-0,04)	37,5	35,2	32,4	29,4	26,4	22,9	19,7	16,5 (-0,09)
7,30	45,9 (-0,07)	43,5	40,5	37,1	33,4	29,7	25,7	22,0	18,3 (-0,03)
4,38	52,0 (-0,08)	48,8	45,0	41,0	36,7	32,4	28,1	23,9	19,7 (-0,05)
2,66	57,8 (-0,06)	53,8	49,3	44,5	39,6	34,8	30,0	25,4	21,0 (+0,06)
1,65	63,1 (+0,11)	58,2	53,0	47,6	42,0	36,7	31,5	26,7	21,9 (+0,01)
σ_Λ	0,19	0,22	0,23	0,24	0,20	0,17	0,19	0,17	0,11

T A B L E A U V

Valeur de la conductivité équivalente Λ en fonction de la concentration C pour le tétraphénylborure de potassium complexé par le [222] dans le THF

$C_{.} \times 10^5$ mole.l^{-1} à +20° C	Λ +20°C	Λ +10°C	Λ 0°C	Λ -10°C	Λ -20°C	Λ -30°C	Λ -40°C	Λ -50°C	Λ -60°C
52,00	30,7	28,0	25,3	22,6	19,9	17,4	14,9	12,6	10,4
27,10	36,5	33,4	30,1	26,9	23,6	20,4	17,8	14,9	12,2
14,70	42,1	38,2	34,3	30,6	26,9	23,4	20,1	16,8	13,8
9,63	46,4	41,9	37,5	33,3	29,4	25,6	21,8	18,4	15,0
6,30	50,7	45,8	41,0	36,4	31,9	27,7	23,6	19,8	16,2
σ_Λ	0,15	0,27	0,28	0,23	0,13	0,04	0,13	0,09	0,03

TABLEAU VI

eurs de la conductivité équivalente Λ en fonction de la concentration C pour les tétraphénylborures de césium non complexé et complexé par le [322] dans le THF.

ontre-ion	$C.10^5$ mole.l^{-1} à 20°C	Λ + 20°C	Λ + 15°C	Λ + 10°C	Λ 0°C	Λ - 10°C	Λ - 20°C	Λ - 30°C	Λ - 40°C	Λ - 50°C	Λ - 60°C	Λ - 70°C
Cs^+	20,9	11,5	11,2	10,8	10,1	9,25	8,38	7,47	6,51	5,58	4,63	3,76
	12,10	14,3	13,9	13,5	12,5	11,5	10,4	9,28	8,09	6,91	5,73	4,60
	8,73	16,7	16,1	15,6	14,5	13,3	12,0	10,6	9,27	7,97	6,61	5,35
	6,54	18,4	17,8	17,3	16,1	14,7	13,3	11,7	10,3	8,78	7,28	5,89
	4,75	21,6	20,9	19,9	18,6	17,1	15,4	13,6	11,9	10,1	8,41	6,80
	3,50	23,6	22,8	22,1	20,4	18,7	16,8	15,0	13,1	11,1	9,14	7,43
	1,69	32,9	31,7	30,5	28,1	25,7	23,0	20,4	17,6	15,0	12,4	9,93
	0,77	45,8	43,9	41,8	37,8	34,3	30,3	26,7	22,6	19,2	15,8	12,6
	0,33	80,7	77,0	72,2	65,0	55,8	49,1	42,0	35,9	30,0	24,8	19,8
Cs^+ a) + [322]	20,00	40,9	-	36,9	32,7	29,2	26,1	22,5	19,2	16,3	13,4	-
	12,80	43,7	-	39,4	35,2	31,4	27,6	23,9	20,4	17,3	14,5	-
	7,36	49,8	-	44,8	39,9	35,4	31,0	26,8	22,9	19,3	15,7	-
	3,93	54,7	-	49,2	44,0	39,0	34,1	29,4	24,9	20,9	17,1	-
	1,84	60,0	-	53,6	47,6	42,0	36,5	31,4	26,6	22,3	18,2	-

a) [322]/[Cs^+]

T A B L E A U VII

Etude conductimétrique de Φ_4BNa dans le THF

t°C	Exploitation selon la méthode de FUOSS (146)			Exploitation selon la méthode de JUSTICE					
	Λ_o	Λ_{on}	$K_D.10^5$	σ_Λ	Λ_o	$\sigma_{\Lambda o}$	Λ_{on}	$K_D.10^5$	$\sigma K_D.10^5$
20	82,3	0,399	9,66	0,47	82,2	0,5	0,398	9,33	0,5
10	72,5	0,393	10,8	0,37	72,1	0,4	0,391	11,2	0,5
0	63,7	0,387	11,9	0,34	63,4	0,3	0,385	12,4	0,6
- 10	55,3	0,382	13,4	0,32	55,3	0,3	0,382	13,5	0,8
- 20	47,5	0,376	14,7	0,27	47,6	0,3	0,377	14,6	0,8
- 30	40,6	0,372	16,0	0,25	40,6	0,2	0,372	15,9	0,9
- 40	34,1	0,366	17,6	0,22	34,1	0,2	0,366	17,3	1,1
- 50	28,3	0,362	18,5	0,19	28,3	0,2	0,362	18,9	1,2
- 60	22,8	0,354	20,3	0,18	22,8	0,2	0,354	20,4	1,7

T A B L E A U VIII

Etude conductimétrique de ϕ_4BNa^+ [221] dans le THF

t°C	Exploitation selon la méthode de FUOSS			Exploitation selon la méthode de JUSTICE				
	Λ_o	$\Lambda_o\eta$	$K_D.10^5$	Λ_o	σ_{Λ_o}	$\Lambda_o\eta$	$K_D.10^5$	$\sigma_{K_D}.10^5$
20	76,6	0,372	7,04	74,4	0,3	0,361	8,97	0,3
15	72,1	0,368	7,35	70,8	0,4	0,362	8,72	0,3
10	68,0	0,368	7,72	66,7	0,5	0,361	9,07	0,5
0	59,5	0,362	8,52	59,2	0,8	0,360	9,47	1,1
- 10	52,8	0,364	8,80	51,8	0,3	0,357	10,3	0,5
- 20	45,8	0,362	9,64	45,3	0,8	0,358	10,2	1,7
- 30	39,1	0,358	10,3	38,5	0,7	0,353	11,5	1,9
- 40	33,0	0,355	11,0	32,6	0,2	0,350	13,4	0,6
- 50	27,7	0,354	11,5	27,1	0,3	0,347	15,0	1,2
- 60	22,4	0,347	13,1	22,1	0,3	0,342	14,9	2,5
- 70	18,0	0,343	13,4	17,8	0,1	0,340	15,1	0,5

T A B L E A U IX

Etude conductimétrique de $\emptyset_4BNa$ + [222] dans le THF.

t°C	Exploitation selon la méthode de FUOSS			Exploitation selon la méthode de JUSTICE				
	Λ_o	$\Lambda_o n$	$K_D.10^5$	Λ_o	σ_{Λ_o}	$\Lambda_o n$	$K_D.10^5$	$\sigma_{K_D}.10^5$
20	73,4	0,356	6,55	70,6	0,6	0,342	8,06	0,38
10	64,9	0,352	7,40	62,8	1,2	0,340	8,83	1,01
0	56,3	0,342	8,84	55,7	1,2	0,339	9,16	1,23
- 10	49,5	0,342	9,66	49,2	1,3	0,339	9,78	1,66
- 20	42,3	0,335	11,3	42,3	1,3	0,334	10,0	2,4
- 30	35,5	0,325	13,9	35,7	1,7	0,327	12,8	4,5
- 40	30,5	0,328	14,2	31,6	1,1	0,340	10,5	2,4
- 50	25,2	0,328	16,6	25,9	1,0	0,331	12,6	3,6
- 60	20,1	0,312	20,6	20,8	0,9	0,322	13,9	4,4

T A B L E A U X

Etude conductimétrique de ϕ_4BK dans le THF

t°C	Exploitation selon la méthode de FUOSS			Exploitation selon la méthode de JUSTICE				
	Λ_o	$\Lambda_o n$	$K_D.10^5$	Λ_o	σ_{Λ_o}	$\Lambda_o n$	$K_D.10^5$	$\sigma_{K_D}.10^5$
20	85,0	0,412	3,54	81,1	0,6	0,393	4,39	0,2
10	75,5	0,409	4,46	72,6	0,6	0,394	5,43	0,2
0	66,6	0,405	5,54	64,6	0,6	0,393	6,50	0,3
- 10	58,3	0,402	6,74	57,0	0,6	0,393	7,66	0,5
- 20	50,5	0,399	8,14	49,5	0,4	0,391	9,09	0,5
- 30	43,5	0,398	9,53	42,5	0,3	0,389	11,0	0,6
- 40	36,8	0,395	11,1	36,4	0,4	0,391	11,8	0,8
- 50	30,8	0,394	12,6	30,4	0,3	0,390	13,4	1,1
- 60	25,1	0,389	14,4	24,8	0,2	0,384	15,3	0,9

T A B L E A U XI

Etude conductimétrique de ϕ_4BK + [222] dans le THF

t°C	Exploitation selon la méthode de FUOSS			Exploitation selon la méthode de JUSTICE				
	Λ_o	$\Lambda_o n$	$K_D.10^5$	Λ_o	σ_{Λ_o}	$\Lambda_o n$	$K_D.10^5$	$\sigma_{K_D}.10^5$
20	74,3	0,360	8,10	73,7	1,2	0,357	8,16	0,7
10	67,1	0,363	8,30	64,9	2,1	0,351	9,35	1,8
0	59,3	0,360	8,98	57,4	2,1	0,349	10,0	2,2
- 10	52,2	0,360	9,54	50,7	1,6	0,350	10,4	2,1
- 20	44,9	0,355	10,5	44,0	0,9	0,348	11,1	1,3
- 30	38,9	0,356	10,9	38,4	0,3	0,352	11,0	0,4
- 40	32,9	0,354	11,6	31,5	0,8	0,340	13,9	2,4
- 50	27,5	0,352	12,3	26,9	0,6	0,334	12,8	1,7
- 60	22,3	0,345	13,3	21,8	0,2	0,338	13,6	0,6

T A B L E A U XII

Etude conductimétrique de ϕ_4 BCs dans le THF

t°C	Exploitation selon la méthode de FUOSS			Exploitation selon la méthode de JUSTICE				
	Λ_o	$\Lambda_o n$	$K_D.10^6$	Λ_o	σ_{Λ_o}	$\Lambda_o n$	$K_D.10^6$	$\sigma_{K_D}.10^6$
20	112,2	0,544	1,83	131,6	3,0	0,638	1,26	0,09
15	104,7	0,535	1,99	123,8	2,6	0,633	1,33	0,09
10	96,2	0,521	2,23	111,9	1,6	0,607	1,54	0,07
0	83,4	0,507	2,61	98,4	2,0	0,598	1,68	0,11
- 10	72,0	0,497	3,01	77,5	0,9	0,534	2,51	0,11
- 20	61,6	0,488	3,41	66,9	0,7	0,529	2,75	0,11
- 30	51,8	0,475	3,89	55,3	0,8	0,507	3,27	0,18
- 40	43,3	0,466	4,31	47,0	0,8	0,505	3,38	0,21
- 50	36,0	0,461	4,67	38,5	0,6	0,492	3,82	0,22
- 60	29,1	0,451	4,98	32,0	0,6	0,495	3,71	0,29
- 70	23,0	0,440	5,30	25,2	0,5	0,482	3,96	0,30

T A B L E A U XIII

Etude conductimétrique de $\emptyset_4BCs$ + [322] dans le THF

t°C	Exploitation selon la méthode de FUOSS			Exploitation selon la méthode de JUSTICE				
	Λ_o	$\Lambda_o\eta$	$K_D.10^5$	Λ_o	σ_{Λ_o}	$\Lambda_o\eta$	$K_D.10^5$	$\sigma K_D.10^5$
20	90,1	0,338	11,6	70,8	2,1	0,344	9,71	2,42
10	80,0	0,337	12,4	62,4	2,0	0,338	11,2	3,3
0	55,7	0,339	12,1	55,5	1,5	0,337	12,1	3,0
- 10	48,6	0,335	13,7	48,7	1,2	0,336	12,9	3,1
- 20	41,7	0,330	16,3	42,2	1,5	0,334	13,2	4,6
- 30	35,8	0,328	17,3	36,1	1,0	0,331	14,5	4,4
- 40	30,3	0,326	18,4	30,5	0,9	0,328	15,6	4,9
- 50	25,2	0,323	20,8	25,4	0,7	0,326	16,9	5,1
- 60	20,4	0,316	23,9	20,3	0,2	0,315	22,1	5,2

T A B L E A U XIV

Etude conductimétrique de ϕ_4BNEt_4 dans le THF

t°C	Exploitation selon la méthode de FUOSS[146]			Exploitation selon la méthode de JUSTICE					
	Λ_o	$\Lambda_{o\eta}$	$K_D.10^5$	σ_Λ	Λ_o	$\sigma_{\Lambda o}$	$\Lambda_{o\eta}$	$K_D.10^5$	$\sigma K_D.10^5$
19	90,1	0,441	2,43	0,48	95,1	2,2	0,466	1,94	0,2
10	81,3	0,441	2,73	0,54	85,0	2,2	0,461	2,29	0,3
0	71,9	0,437	3,08	0,61	73,7	2,1	0,448	2,83	0,5
- 10	63,3	0,437	3,47	0,51	65,0	1,7	0,443	3,11	0,6
- 20	55,2	0,437	3,83	0,30	56,5	0,9	0,447	3,56	0,4
- 30	48,1	0,440	4,14	0,25	50,1	0,8	0,459	3,44	0,4
- 40	40,3	0,433	4,73	0,33	40,7	0,8	0,438	4,82	0,9
- 50	34,0	0,435	5,13	0,23	34,0	0,6	0,436	5,38	0,.

T A B L E A U XV

Etude conductimétrique de ϕ_4BNPr_4 dans le THF

t°C	Exploitation selon la méthode de FUOSS[146]			Exploitation selon la méthode de JUSTICE					
	Λ_o	$\Lambda_o\eta$	$K_D.10^5$	σ_Λ	Λ_o	σ_{Λ_o}	$\Lambda_o\eta$	$K_D.10^5$	$\sigma_{K_D}.10^5$
20	85,5	0,414	3,70	0,20	83,7	0,5	0,406	4,42	0,2
10	76,3	0,414	4,14	0,19	75,5	0,4	0,409	4,60	0,2
0	67,6	0,411	4,63	0,17	67,0	0,4	0,407	5,13	0,2
- 10	59,7	0,412	5,04	0,19	59,0	0,4	0,407	5,62	0,3
- 20	51,8	0,410	5,61	0,21	51,3	0,4	0,406	6,16	0,4
- 30	44,6	0,409	6,17	0,19	43,9	0,4	0,402	7,07	0,5
- 40	37,9	0,407	6,73	0,17	37,1	0,3	0,399	7,87	0,6
- 50	31,8	0,408	7,19	0,16	31,0	0,3	0,397	8,81	0,7
- 60	25,9	0,402	7,97	0,14	25,2	0,2	0,390	9,57	0,9

de l'échelle de températures examinées.

Nous avons également reporté les écarts types $\sigma\Lambda$ à différentes températures:

$$\sigma\Lambda = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} \Delta\Lambda_i^2}{n - 3}\right]^{1/2}$$

où n est le nombre de points et $\Delta\Lambda_i$ la différence: Λ_i calculé - Λ expérimental.

Les résultats correspondant aux tétraphénylborures de sodium, de tétraéthylammonium et de tétra-n-propylammonium sont indiqués dans les tableaux VII, XIX et XV . Les données conductimétriques C, Λ ainsi que les valeurs de Λ_o et de K_D calculées selon la méthode de FUOSS proviennent de la référence [146]. Nous avons indiqué dans ces tableaux les résultats de l'exploitation selon la méthode de JUSTICE.

Sur les figures 6 et 7 nous avons tracé la variation de la fonction $\log K_D = f(\frac{1}{T})$ pour les tétraphénylborures examinés dans notre travail. Nous avons également indiqué sur ce graphique les résultats de SZWARC[142] et de IVIN [145] relatifs à $\emptyset_4$BK et à $\emptyset_4$BCs. Afin de pouvoir faire plus facilement des comparaisons, les résultats reportés sur ces figures sont ceux obtenus en utilisant la méthode de FUOSS. En effet, en l'absence des données C, Λ, il ne nous a pas été possible d'appliquer la méthode de JUSTICE aux résultats conductimétriques de ces auteurs.

3- Discussion des résultats

La valeur de la constante de dissociation K_D déterminée par SZWARC et coll. [143], à 25° C, pour $\emptyset_4$BK, (K_D = 3,22 10^{-5} à 25° C), est en excellent accord avec nos résultats ainsi qu'on peut le constater sur la figure 6. Les valeurs de K_D trouvées par IVIN et coll.[145] sont inférieures aux nôtres. Notons qu'une divergence dans ce sens avait été remarquée pour les résultats conductimétriques de $\emptyset_4$BNa dans le THF[146]. Ceci peut provenir de la technique expérimentale utilisée ainsi que des valeurs des constantes physiques du THF employées par IVIN qui diffèrent de celles de SZWARC [142]. L'accord entre nos valeurs et celles de SZWARC et coll [142] est également satisfaisant pour $\emptyset_4$BCs. Nos valeurs de Λ_o sont légèrement plus faibles et celles de K_D un peu plus élevées. (l'écart maximum pour K_D est inférieur à 20%). Lorsqu'on introduit le macrohétérobicycle dans une solution de tétraphyénylborure de sodium, potassium ou césium, la conductivité change immédiatement et demeure stable ensuite; ce qui signifie que la

FIGURE 6

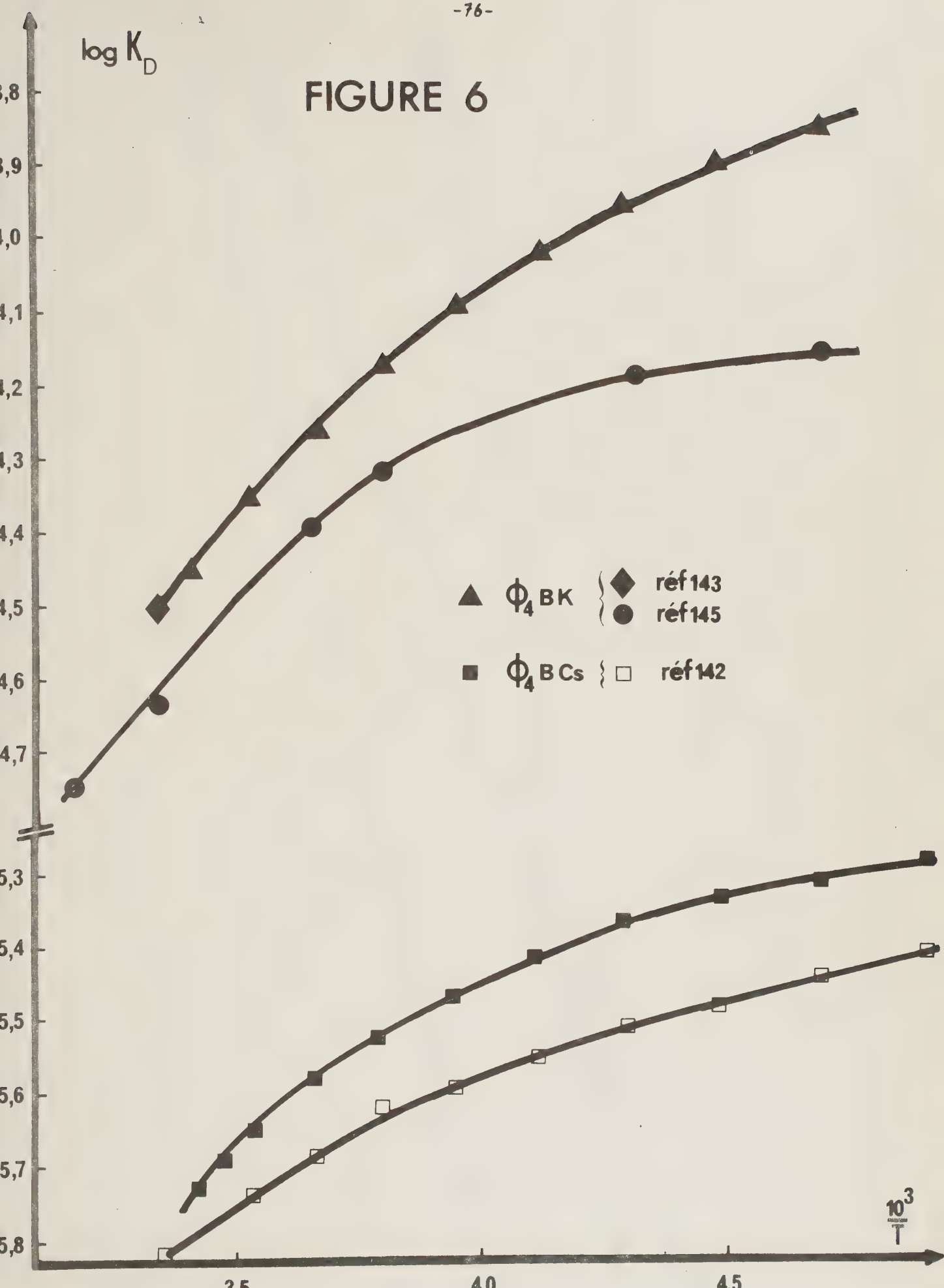
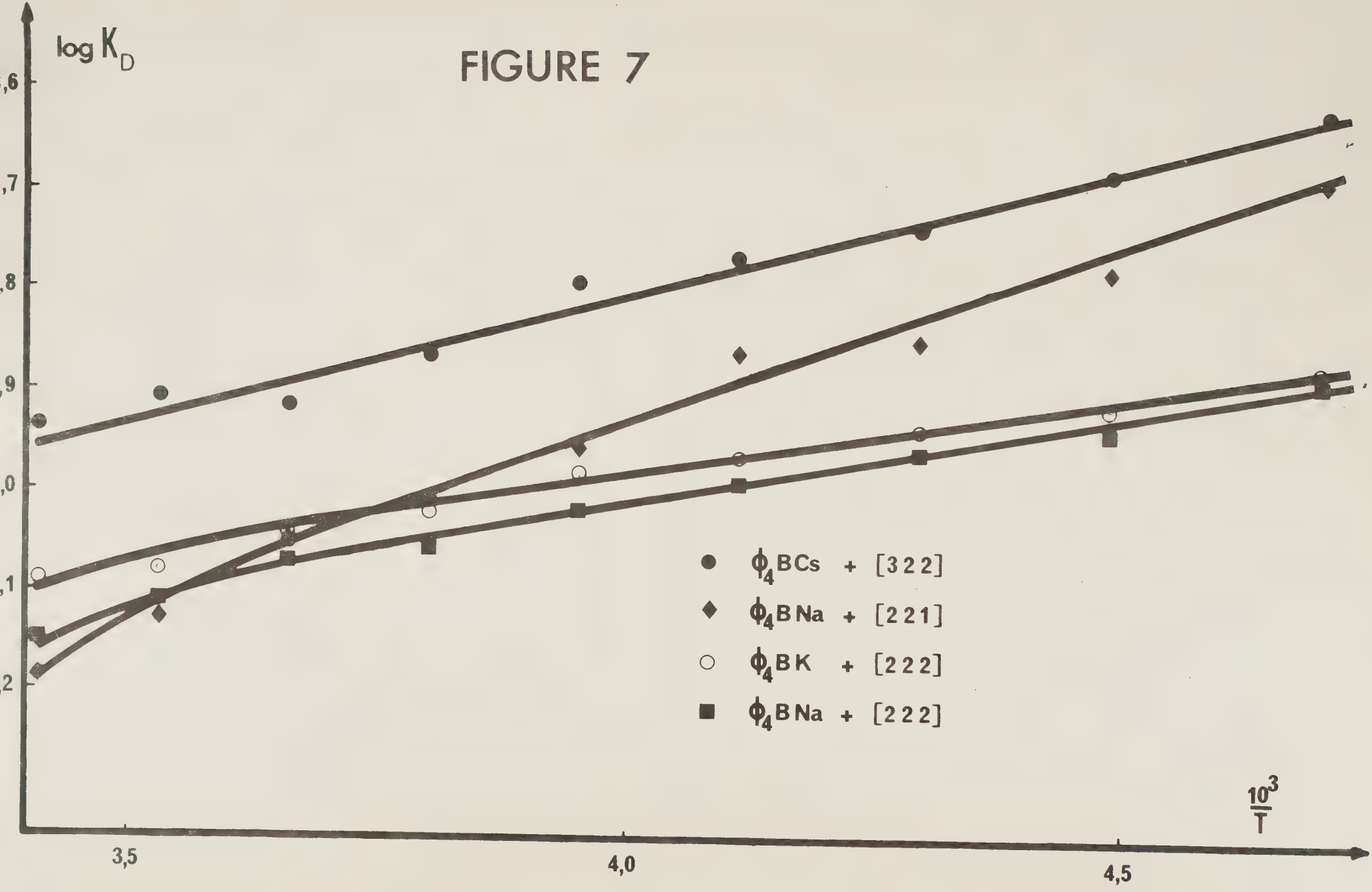

log K_D
3,8
3,9
4,0
4,1
4,2
4,3
4,4
4,5
4,6
4,7
5,3
5,4
5,5
5,6
5,7
5,8
Φ_4 BK
réf 143
réf 145
Φ_4 BCs
réf 142
$\frac{10^3}{T}$
3,5
4,0
4,5

FIGURE 7


log K_D
,6
,7
,8
,9
,0
,1
,2
● ϕ_4BCs + [3 2 2]
◆ ϕ_4BNa + [2 2 1]
○ ϕ_4BK + [2 2 2]
■ ϕ_4BNa + [2 2 2]
$\frac{10^3}{T}$
3,5
4,0
4,5

complexation se produit instantanément. Nous avons fait varier le rapport $[\text{complexant}]/[\text{sel}]$ par additions successives d'agent complexant : $[221]/[\emptyset_4BNa] =$ 1,5; 1,75 et 1,9 et $[222]/[\emptyset_4BK] = 1,2$ et 2,0. On ne constate aucun changement de la conductivité lorsque la proportion de complexant augmente. La complexation est donc quantitative dans les conditions dans lesquelles nous avons opéré.

Si l'on examine les résultats obtenus par la méthode de FUOSS et par celle de JUSTICE (tableaux VII à XV), on constate de très légères différences. Ceci signifie que, dans l'équation générale de conductivité (5), la somme des termes supérieurs aux deux premiers est voisine de zéro. L'utilisation de la loi limite de DEBYE-ONSAGER se justifie ainsi pour la détermination de Λ_o et de K_D. Cependant, chacun des termes au delà de la loi limite n'est pas négligeable en lui-même. Le terme en $J_{3/2}$ vient pratiquement compenser les deux termes précédents: $EC\gamma \log C\gamma$ et $J_{(R)}C\gamma$. C'est ainsi que nous avons pu obtenir une détermination satisfaisante, dans la plupart des cas, du coefficient $J_{3/2}$. Ceci a permis le calcul de $R_{J_{3/2}}$ qui constitue une vérification de la méthode utilisée. Il convient de remarquer que la différence entre les résultats obtenus par les deux méthodes n'est pas grande, compte tenu de la dispersion de 1% des valeurs de Λ. Elle est cependant significative.

a)- Rayons de STOKES et produits de WALDEN.

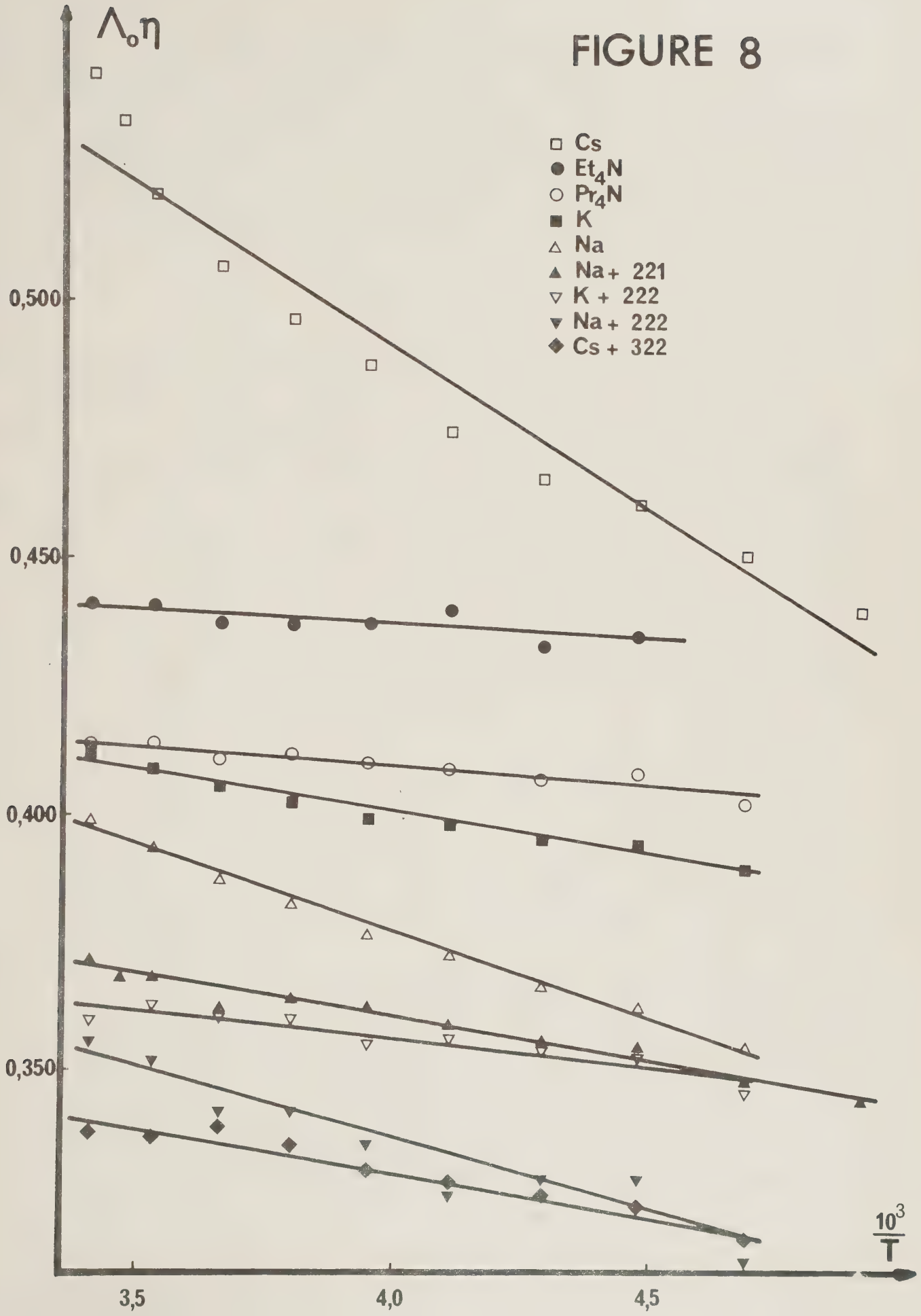
On constate une légère décroissance du produit de WALDEN $\Lambda_o\eta$ lorsque la température croît pour les sels examinés. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas des tétraphénylborures d'ammonium quaternaire et, d'une façon plus prononcée pour les tétraphénylborures alcalins (142,144,146). Nous avons calculé les rayons de STOKES des différents cations selon l'équation classique [équation (7)]. Les valeurs de $\Lambda_o\eta$ ont été déterminées à 25° C par extrapolation linéaire des résultats des tableaux VII à XV, en traçant les graphiques $\Lambda_o\eta = f(\theta)$. La conductivité équivalente limite λ_o^- de l'anion $\emptyset_4B^-$ est égale à 41,3 dans le THF à 25° C. Cette valeur provient de celle de Λ_o déterminée par SZWARC et coll (142) pour $\emptyset_4BN(iAm)_3Bu$ dans le THF. Selon les conclusions proposées par COPLAN et FUOSS (147), $\lambda_o^+ = \lambda_o^- = \frac{\Lambda_o}{2}$ pour ce sel. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XVI et sur la figure 8. Nous avons sélectionné quelques valeurs obtenues pour d'autres tétraphénylborures afin de pouvoir comparer les rayons ioniques des différents cations dans le THF.

T A B L E A U XVI

Produits de WALDEN et rayons de STOKES des cations dans le THF, à + 25°C.

Sels	$\Lambda_o \eta$	R_s^+ Å	R_i^+ a) Å
ϕ_4 BCs + [322]	0,344	5,3	5,75
ϕ_4 BK + [222]	0,357	4,9	5,5
ϕ_4 BNa + [222]	0,358	4,9	5,5
ϕ_4 BNa + [221]	0,364	4,7	5,3
$\phi_4 BN(iAm)_3$ Bu	0,378 (132)	4,3	-
ϕ_4 BN Bu_4	0,391 (133)	4,1	4,94
ϕ_4 BNa	0,400	3,9	0,95
ϕ_4 BK	0,395	3,9	1,33
-	0,415 (133)	3,6	1,33
-	0,445 (135)	3,2	1,33
ϕ_4 $BNPr_4$	0,411	3,7	4,52
ϕ_4 BLi	0,417 (134)	3,6	0,60
ϕ_4 $BNEt_4$	0,466	3,0	4,00
ϕ_4 BCs	0,544 0,552	2,3 2,3	1,69 1,69

a) Rayons cristallins: Li^+, Na^+, K^+ et Cs^+ réf (148)
Rayons ioniques calculés: R_4N^+ ref (149); cryptates ref (7)


$\Lambda_o\eta$
FIGURE 8
Cs
Et_4N
Pr_4N
K
Na
Na + 221
K + 222
Na + 222
Cs + 322
0,500
0,450
0,400
0,350
3,5
4,0
4,5
$\frac{10^3}{T}$

Les résultats du tableau XVI montrent que les rayons de STOKES des cryptates sont plus élevés que ceux de $Bu(iAm)_3N^+$ et des cations Na^+ et K^+ solvatés par le THF. Nous avons comparé les rayons de STOKES R_s^+ avec les rayons cristallins [148] et avec les rayons ioniques R_i^+ calculés à partir des volumes atomiques [7,149]. Ainsi pour les cryptates, il est possible de calculer R_i^+, d'une façon approximative, à partir du rayon r_i^+ du cation inséré dans la cage et du volume V_L du ligand [5].

$$R_i^+ = [r_i^{+3} + \frac{3V_L}{4\pi}]^{1/3}$$

où V_L représente la somme des volumes de VAN DER WAALS des atomes ou des groupements formant le ligand.

La comparaison entre R_s^+ et R_i^+ apporte quelques indications sur l'état de solvatation des ions libres dans le THF. Ainsi que l'ont montré divers auteurs [142, 144,145] les ions Li^+, Na^+ et K^+ sont solvatés alors que l'ion césium ne l'est pas de façon très marquée. Lorsque le rayon cristallin de l'ion est supérieur à 3 Å, les interactions entre le cation et le solvant deviennent beaucoup plus lâches. On constate alors une augmentation régulière de R_s^+ avec le rayon ionique calculé ainsi que le montre la figure 9. Une relation linéaire entre les rayons de STOKES des anions et des cations d'une même série et leurs rayons cristallins, dans un solvant donné, a été également observé par DELLA MONICA et SENATORE [150].

D'une façon générale, il faut remarquer que la comparaison entre R_s^+ et R_i^+ doit être considérée comme une première approximation. En effet, d'une part les conductivités équivalentes limites de Λ_o sont connues à 60% près, d'autre part, les valeurs de λ_o^+ sont déterminées à partir d'une estimation de λ_o^- et non à partir de mesures de nombres de transport. Enfin, il ne faut pas oublier que la relation de STOKES est établie à partir d'un modèle très simplifié.

Récemment, FERNANDEZ-PRINI et ATKINSON[132] ont examiné la révision récente de la théorie de ZWANZIG [138] concernant l'effet de friction diélectrique sur la mobilité des ions pour quelques ions monovalents dans différents solvants. Nous avons tracé sur la figure 10 les courbes théoriques reliant $\lambda_o^+ \eta$ à $1/R_i^+$ selon l'hypothèse d'un glissement idéal de ces molécules, pour le THF. Les constantes diélectriques statique et optique, ε_o et ε_∞, de ce solvant ont été mesurées par différents auteurs à 20° et 40° C ainsi que le temps de rela-

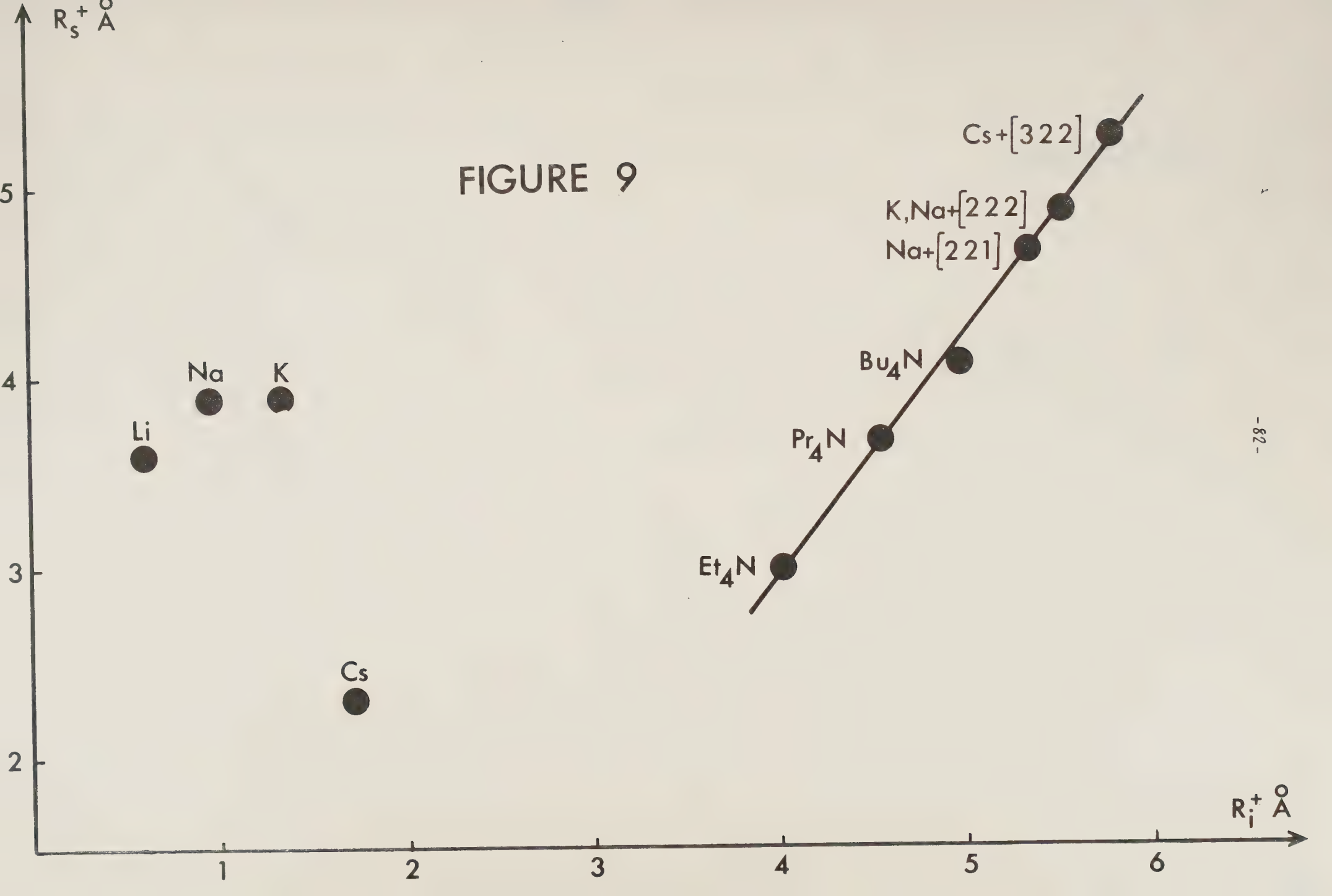
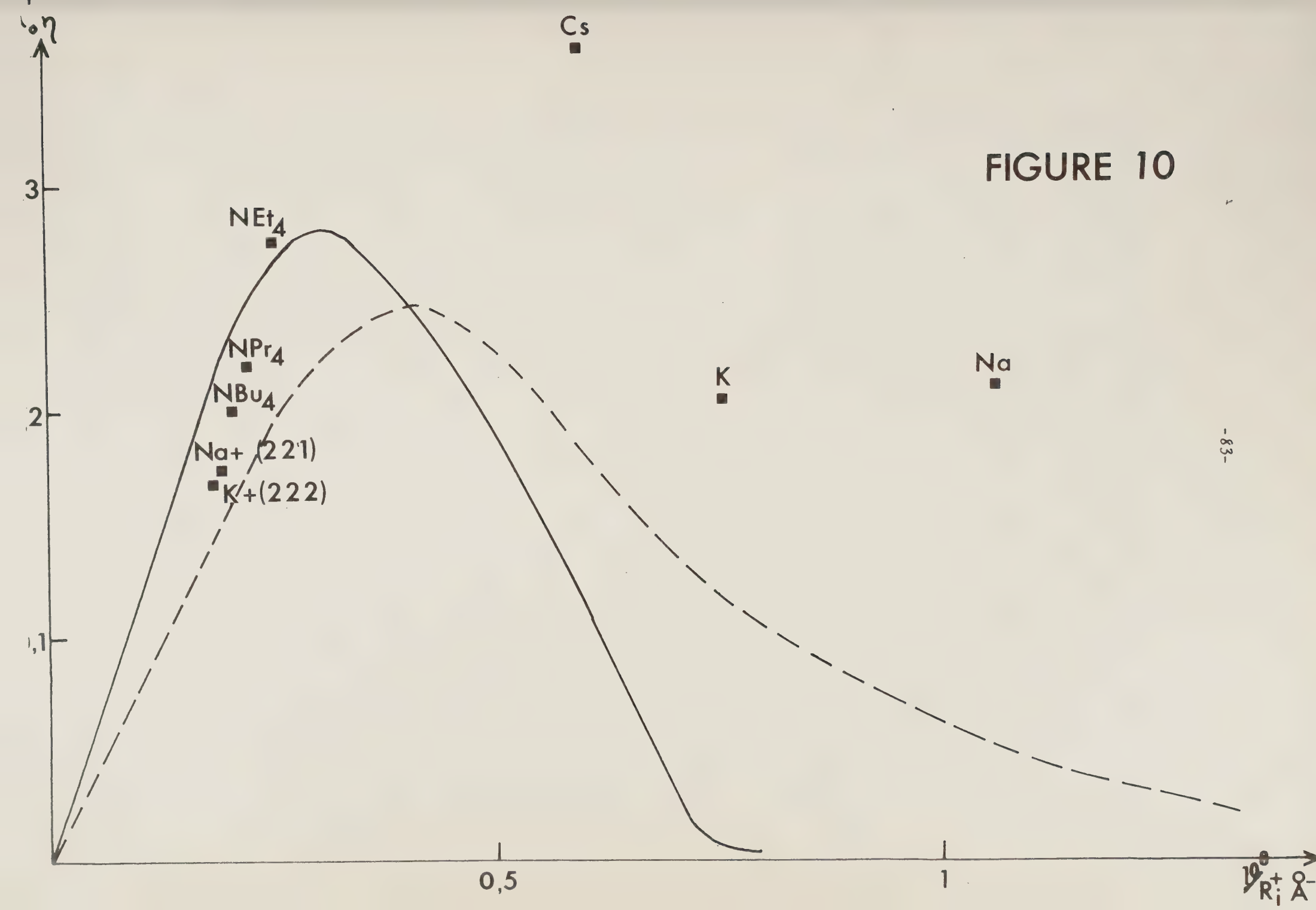


FIGURE 9
R_s^+ Å
R_i^+ Å
Li
Na
K
Cs
Et_4N
Pr_4N
Bu_4N
Na+[221]
K,Na+[222]
Cs+[322]
1
2
3
4
5
6
2
3
4
5


Cs
FIGURE 10
3
NEt4
NPr4
NBu4
Na+ (221)
K+(222)
K
Na
2
,1
0,5
1
R+i O-A

xation diélectrique τ [151,152]. Nous avons pris les valeurs suivantes à 25° C pour les calculs: $\varepsilon_\infty = 2,2$ et $\tau = 3.10^{-12}$ sec. Nous avons porté, sur la figure 10 les valeurs expérimentales $\lambda_o^+\eta$ en fonction de $\frac{1}{R_i^+}$. Pour les petits cations, la différence entre les valeurs expérimentales et la théorie de ZWANZIG est importante comme dans d'autres solvants [132]. Ceci montre que la nature discrète du solvant joue un rôle très important pour les petits ions. Dans le cas des gros cations, les valeurs de $\lambda_o^+\eta$ sont en accord avec la théorie, en première approximation (la déviation maximum observée avec les valeurs prévues dans l'hypothèse d'un glissement idéal est de 20% environ). En ce qui concerne les cations cryptés, leur comportement est analogue à celui des ions ammonium quaternaire. La figure 10 montre que l'effet de ZWANZIG est déterminant pour expliquer les déviations de la loi de STOKES dans le THF.

b) Paramètres de distances internioniques.

Le tableau XVII rassemble les valeurs de R déduites du paramètre expérimental $J_{3/2}$ de l'équation générale de conductivité [5]. Celles-ci sont obtenues à 15% près. Il faut noter une corrélation satisfaisante entre ce paramètre de distance et la valeur de la distance critique de BJERRUM q pour les électrolytes 1-1, compte tenu des erreurs expérimentales. Rappelons que cette distance R représente la plus courte distance d'approche des ions libres ou encore la plus grande distance de séparation des paires d'ions. Il faut la distinguer tout à fait du paramètre a qui correspond à la plus courte distance d'approche dans les paires d'ions. Cette distance a été calculée à partir des équations (11), (a_K^B), et (12), (a_K^F). (voir tableau XVII). On constate que ce paramètre demeure à peu près constant de 20° jusque vers -40° C pour les tétraphénylborures complexés et pour les tétraphénylborures d'ammonium quaternaire. Elle augmente de façon marquée lorsque la température s'abaisse pour $\emptyset_4$BK. Ceci s'explique par la présence d'une certaine proportion de paires d'ions intimes à la température ordinaire ainsi que nous le verrons plus loin. La valeur de a déterminée à 20° représente donc une moyenne entre les distances interioniques des paires d'ions intimes et non intimes. L'abaissement de la température favorise la formation de paires d'ions non intimes.

c) Grandeurs thermodynamiques.

Si l'on examine les courbes représentatives des fonctions $\log K_D = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (figures 6 & 7) on peut déterminer la variation d'enthalpie ΔH_D, pour une température T, d'après la valeur de la pente de la tangente à la

T A B L E A U XVII

Paramètres de distance des paires d'ions dans le cas des tétraphénylborures alcalins et d'ammonium quaternaire dans le THF (Å)

t°C	ϕ_4 BNa					ϕ_4 BK				ϕ_4 $BNPr_4$			
	q	$R_{(J\ 3/2)}$	σ_R	a_K^B	a_K^F	$R_{(J\ 3/2)}$	σ_R	a_K^B	a_K^F	$R_{(J\ 3/2)}$	σ_R	a_K^B	a_K^F
20	37,6	30,1	3,6	8,1	8,5	33;9	2,2	6,9	7,3	39,8	4,1	6,9	7,4
10	37,4	34,3	2,3	8,4	8,6	33,8	2,4	7,2	7,5	36,3	4,7	6,9	7,4
0	37,2	34,7	2,2	8,6	8,7	32,9	2,5	7,3	7,7	36,7	4,4	7,0	7,5
10	36,9	34,2	2,3	8,7	8,7	32,5	2,7	7,5	7,8	35,4	5,4	7,0	7,5
20	36,7	34,0	2,2	8,7	8,8	32,7	2,2	7,7	8,0	34,2	6,9	7,1	7,5
30	36,4	34,5	2,2	8,9	8,8	34,3	1,7	8,0	8,1	37,7	5,6	7,2	7,6
40	36,2	34,7	2,1	9,0	8,8	32,4	2,4	8,0	8,2	37,7	5,8	7,3	7,6
50	35,9	35,4	2,0	9,1	8,8	32,8	2,4	8,2	8,3	39,9	5,5	7,4	7,6
60	35,7	35,2	2,3	9,1	8,6	32,9	1,5	8,4	8,5	36,4	6,5	7,4	7,6

TABLEAU XVII (suite)

t°C		ϕ_4BNa + [221]				ϕ_4BNa + [222]				ϕ_4BK + [222]			
	q	$R_{(J\ 3/2)}$	σ_R	a_K^B	a_K^F	$R_{(J\ 3/2)}$	σ_R	a_K^B	a_K^F	$R_{(J\ 3/2)}$	σ_R	a_K^B	a_K^F
20	37,6	42,9	1,1	8,0	8,1	36,7	1,7	7,8	8,0	30,5	2,2	7,8	8,3
15	37,5	41,1	1,5	7,9	8,1	-	-	-	-	-	-	-	-
10	37,4	41,0	2,1	8,0	8,2	36,3	4,0	7,9	8,1	32,2	3,7	8,0	8,3
0	37,2	39,4	4,3	8,0	8,2	32,2	5,8	7,9	8,2	32,1	4,0	8,1	8,3
- 10	36,9	39,1	2,5	8,0	8,2	31,7	7,3	7,9	8,3	31,7	3,7	8,1	8,3
- 20	36,7	35,9	6,7	7,9	8,2	31,4	.8,6	8,1	8,5	32,0	2,2	8,1	8,3
- 30	36,4	38,0	5,5	8,1	8,2	31,0	13,1	8,3	8,7	30,6	1,0	8,0	8,3
- 40	36,2	42,1	1,3	8,3	8,2	19,3	19,6	7,8	8,6	33,7	2,3	8,4	8,3
- 50	35,9	43,4	2,7	8,5	8,2	24,5	16,3	8,1	8,8	31,1	2,4	8,2	8,3
- 60	35,7	38,9	4,3	8,4	8,3	22,9	18,1	8,2	9,1	31,2	0,8	8,1	8,2
- 70	35,5	36,3	1,1	8,3	8,3	-	-	-	-	-	-	-	-

T A B L E A U XVII (suite)

t°C	ϕ_4 BCs + [322]					ϕ_4BCs [a]		ϕ_4BNEt$_4$ [a]	
	q	$R_{(J\ 3/2)}$	σ_R	a_K^B	a_K^F	a_K^B	a_K^F	a_K^B	a_K^F
20	37,6	20,9	34,0	8,2	8,8	4,6	5,3	6,1 [b]	6,9 [b]
15	37,5	-	-	-	-	4,6	5,3	-	-
10	37,4	28,7	23,9	8,4	8,9	4,7	5,3	6,2	7,0
0	37,2	35,3	14,2	8,5	8,8	4,6	5,4	6,3	7,1
- 10	36,9	33,1	14,5	8,6	8,9	4,8	5,4	6,4	7,1
- 20	36,7	25,7	30,4	8,5	9,1	4,8	5,4	6,4	7,1
- 30	36,4	28,9	21,0	8,6	9,1	4,8	5,4	6,4	7,1
- 40	36,2	30,1	19,4	8,7	9,1	4,8	5,4	6,6	7,2
- 50	35,9	28,9	19,1	8,8	9,2	4,8	5,5	6,7	7,2
- 60	35,7	36,4	3,5	9,6	9,4	4,7	5,5	-	-
- 70	35,5	-	-	-	-	4,7	5,4	-	-

a) le calcul de $R_{(J\ 3/2)}$ est impossible, car les concentrations étudiées sont trop faibles
b) 19° C

courbe en un point donné. [équation (15)]. De même la variation d'entropie ΔS_D peut être déduite des données expérimentales car

$$\Delta S_D = \frac{\Delta H_D}{T} + R \, Ln K_D$$

Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau XIX. Nous avons également indiqué les valeurs de ΔH_D calculées d'après la relation de DENISON et RAMSEY à partir du paramètre de distance a_K^F.

On constate en général des valeurs faibles pour ΔH_D qui diminuent légèrement avec la température pour les tétraphénylborures complexés. Par contre, on observe un changement important de ΔH_D lorsqu'on passe de + 25° à - 60° C pour $\emptyset_4$BK. IVIN et coll.[145] ont interprété ceci par la présence de paires d'ions intimes en équilibre avec des paires d'ions non intimes et des ions libres à la température ordinaire. Ces auteurs ont remarqué une similitude de comportement avec le fluorénylsodium [153] et avec les sels de sodium de quelques ions-radicaux [154], en solution dans le THF. Par ailleurs, G.V SCHULZ et coll.[155] ont également examiné en détail le cas d'une électrolyte constitué par les deux sortes de paires d'ions en équilibre avec les ions libres. Notons que la présence de paires d'ions intimes à la température ordinaire est confirmée par le spectre d'absorption ultraviolet des solutions de $\emptyset_4$BK. En effet, nous avons remarqué un léger déplacement du maximum vers les plus courtes longueurs d'onde par rapport aux spectres des solutions de tétraphénylborures alcalins entièrement complexés ou d'ammonium quaternaire. Un tel phénomène est beaucoup plus marqué dans le cas du fluorénylsodium [153] pour lequel le maximum d'absorption correspondant aux paires d'ions intimes est situé à une longueur d'onde nettement plus petite que celui relatif aux paires d'ions non intimes.

4- Conclusions.

Les mesures de conductivité effectuées sur $\emptyset_4$BK ont permis de montrer la présence de paires d'ions intimes et non intimes en équilibre avec des ions libres, à la température ordinaire. En ce qui concerne les tétraphénylborures alcalins complexés, l'addition de macrohétérobicycles en quantité légèrement supérieure à la quantité stoéchiométrique provoque une complexation instantanée et quantitative. Les valeurs des rayons de STOKES des cryptates Na^+ + [221] , Na^+ + [222] , K^+ + [222] et Cs^+ + [322] sont en excellent accord avec celles des rayons ioniques calculés. L'interaction entre ces cations et le solvant est très peu marquée.

T A B L E A U XVIII

Grandeurs thermodynamiques des équilibres de dissociation des tétraphénylborures dans le THF.

Sel	ΔH_D 20°	- 60°	ΔS_D 20°	- 60°	ΔH_D calculé (a) 20°	-60°
$Ø_4BNa$	-2,1	-0,9	- 26	- 21	- 0,8	- 0,5
$Ø_4BNa$ + [221]	- 1,3	- 0,4	- 24	- 20	- 0,9	- 0,6
$Ø_4BNa$ + [222]	- 1,4	- 1,2	- 24	- 23	- 0,9	- 0,5
$Ø_4BK$	- 3,8	- 0,9	- 33	- 22	- 1,0	- 0,6
$Ø_4BK$ + [222]	- 1,1	- 0,4	- 23	- 20	- 0,8	- 0,6
$Ø_4BCs$	- 2,5	- 0,4	- 35	- 27	- 1,3	- 0,9
$Ø_4BCs$ + [322]	- 1,2	- 1,2	- 22	- 22	- 0,8	- 0,5

a) ΔH_D calculé d'après la relation de DENISON et RAMSEY à partir du paramètre a_K^F

Enfin, une exploitation des résultats conductimétriques plus rigoureuse que celle généralement effectuée, dans le THF, permet de mettre en évidence des paramètres de distance dans les paires d'ions dont l'un est en accord avec la distance critique de BJERRUM.

III. ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DES SOLUTIONS DE POLYSULFURE DE PROPYLENE VIVANT

Les centre actifs thiolate du polysulfure de propylène vivant (cations Na^+ et K^+), en solution dans le THF, sont beaucoup moins dissociés [30,34] que la plupart des groupements terminaux carbanioniques des polymères vivants, comme par exemple le polystyrolène. Les constantes de dissociation du polymère vivant du sulfure de propylène, avec le cation Na^+, sont respectivement égales à $6,9\ 10^{-9}$ et $3,0\ 10^{-8}$ à 0° et à - 30° C dans le THF [34]. On voit que la proportion d'ions libres en solution est très faible. Elle est encore plus faible dans le tétrahydropyranne [6] ($K_D \simeq 3.10^{-12}$ à 20° C). Nous avons fait des mesures de conductivité sur des solutions de polysulfure de propylène vivant avec le contre-ion sodium complexé par le macrohétérobicycle [222] dans le THF et avec le contre-ion césium dans le THP, le THF et le DME. La connaissance des constantes de dissociation des extrémités actives est nécessaire à l'exploitation des résultats cinétiques (calcul de k_- à partir des pentes expérimentales $k_- K_D$ ou $k_- \sqrt{K_D}$); elle est même absolument indispensable lorsque la dissociation des extrémités actives est importante (> 10%) puisque la seule méthode de traitement des résultats consiste à porter la constante apparente de polymérisation k_p en fonction de la fraction d'ions libres α (voir page 14)

Les conductivités de polymères vivants posent des problèmes supplémentaires si on les compare à celles d'électrolytes simples. En effet, λ_o^- varie pour un polymère donné avec sa masse moléculaire M selon la relation:

$$\lambda_o^- = \frac{K}{\sqrt{M}}$$

trouvée dans le cas du polystyrolène [156]. D'autre part, la valeur de la viscosité du milieu est différente de celle du solvant pur du fait de la présence du polymère. De plus, elle n'est pas la même pour l'ensemble des mesures conductimétriques qui sont effectuées avec des concentrations variables en polymère. Si l'on admet que le produit de WALDEN $\lambda_o^- \eta$ reste constant, la variation de η entraîne celle de λ_o^-

A) Mesures de viscosité des solutions de Polymères

Afin de vérifier l'influence de la masse moyenne des polymères étudiés et de leur concentration sur la viscosité des solutions correspondantes, nous avons effectué des mesures de viscosité sur des solutions de semences. Ces solutions sont les mêmes que celles sur lesquelles nous avons effectué les mesures conductimétriques.

Nous avons mesuré la viscosité de solutions de polysulfure de propylène associé au contre-ion césium dans le DME ($\overline{Mn}$ = 48.000) et dans le THP ($\overline{Mn}$ = 23.000). Les viscosités de solutions de polysulfure de propylène associé au contre-ion césium ont été obtenues en mesurant les temps d'écoulement des solutions dans un viscosimètre scellé sous vide; ce dernier ayant été étalonné avec des solvants de viscosité connue.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XIX. A partir de ces résultats, il est alors possible de déterminer pour chaque mesure conductimétrique la viscosité de la solution correspondante.

Comme nous le verrons par la suite, ces mesures se sont avérées indispensables uniquement dans le cas du DME où la masse moléculaire moyenne du polymère était de 48.000. Dans le cas du THP où $\overline{Mn}$ = 23.000 les corrections sont négligeables. De ce fait, il ne nous est pas apparu utile d'effectuer des mesures comparables dans le cas des polysulfures avec les contre-ions césium et cryptate Na^+ + [222] dans le THF car les masses respectives des polysulfures correspondants étaient de 5.300 et 16.000.

B) Etude conductimétrique des solutions de polysulfure associé au contre-ion cryptate Na^+ + [222] dans le THF.

Nous avons fait des mesures de conductivité sur des solutions de semences de polysulfure de propylène vivant associé en contre-ion sodium, dans le THF, auxquelles nous avons ajouté du macrohétérobicycle [222] juste avant les mesures. La masse moléculaire moyenne en nombre théorique était de 16.000. Le domaine de concentrations examiné était compris entre $2,5\ 10^{-4}$ et $2,5\ 10^{-5}$ mole.l^{-1}. Les mesures ont été effectuées à des températures comprises entre + 20° et - 60° C.

Les résultats ont été exploités selon la méthode de FUOSS. Ils sont rassemblés dans les tableaux XX et XXI. Les droites de FUOSS sont représentées sur la figure 11 et la variation de la fonction $\log K_D = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est indiquée sur la figure 12. Lorsqu'on ajoute le composé macrohétérobicycle

T A B L E A U XIX

Viscosités des solutions de polymère vivant de sulfure de propylène avec le contre-ion césium

DME ($\overline{M_n}$ = 48.000)

$C^{\star}.10^4$ mole.l^{-1} à 20° C	$\eta.10^2$ + 15° C	$\eta.10^2$ 0° C	$\eta.10^2$ - 30°, C	$\eta.10^2$ - 50° C
0	0,50	0,61	0,93	1,38
1,033	0,67	0,80	1,24	1,75
1,79	0,91	1,16	1,68	2,29
2,86	1,25	1,50	2,30	3,99

THP ($\overline{M_n}$ = 23.000)

$C^{\star}.10^4$ mole.l^{-1} à 20° C	$\eta.10^2$ + 15° C	$\eta.10^2$ 0° C	$\eta.10^2$ - 30° C
0	0,89	1,16	2,14
2,32	0,97	1,20	2,77
6,31	1,39	1,74	3,44

TABLEAU XX

Valeurs de la conductivité équivalente Λ en fonction de la concentration C pour les semences de polysulfure de propylène à contre-ion Na^+ + [222] dans le THF

$C.10^5$ mole.l^{-1} à 20°C	Λ + 20°C	Λ + 10°C	Λ 0°C	Λ - 10°C	Λ - 20°C	Λ - 30°C	Λ - 40°C	Λ - 50°C	Λ - 60°C
25,10	16,2	15,3	14,3	13,2	12,0	10,7	9,7	8,1	6,7
13,20	19,7	18,5	17,3	15,9	14,4	12,8	11,1	9,6	7,9
6,59	23,9	22,4	20,9	19,1	17,4	15,3	13,4	11,4	9,3
2,58	31,2	29,4	27,4	25,2	22,7	20,1	17,4	14,7	12,1

TABLEAU XXI

Etude conductimétrique des semences de polysulfure de propylène associé au contre-ion Na^+ + [222] dans le THF

t°C	Λ_o	$\Lambda_o n$	$K_D . 10^5$	a_K^F	$K_D . 10^8$ (34) semences avec Na^+ non complexé
20	46,0	0,223	3,29	7,2	0,28
10	42,8	0,223	3,42	7,2	0,46
0	39,8	0,242	3,47	7,2	0,69
- 10	35,9	0,248	3,72	7,2	1,1
- 20	32,3	0,255	3,85	7,2	1,8
- 30	28,0	0,256	4,22	7,2	3,0
- 40	23,5	0,253	4,74	7,2	5,1
- 50	20,0	0,256	5,00	7,2	8,8
- 60	16,1	0,250	5,56	7,3	-

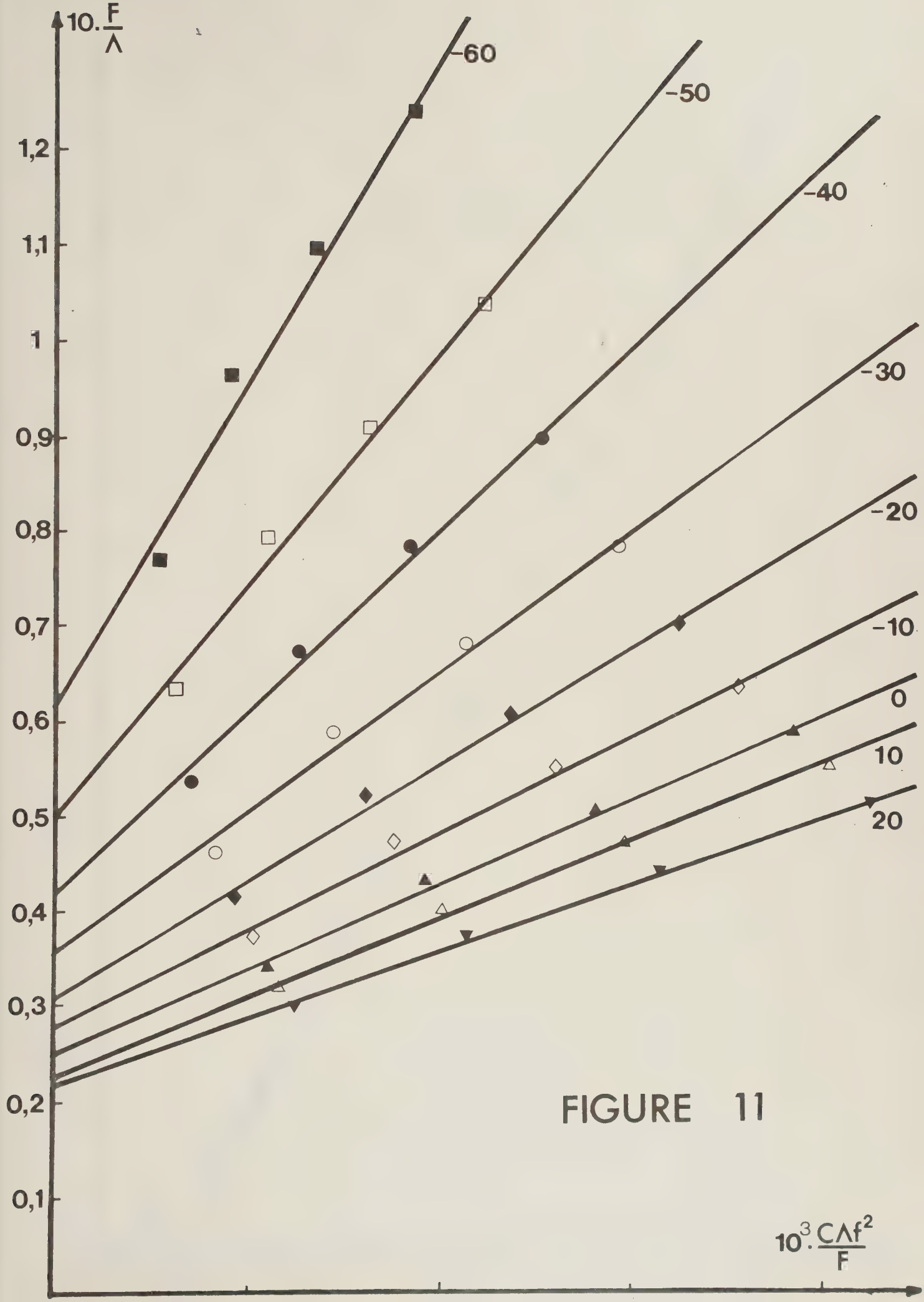

10. F/Λ
-60
-50
-40
-30
-20
-10
0
10
20
1,2
1,1
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
10³. CΛf²/F

FIGURE 11

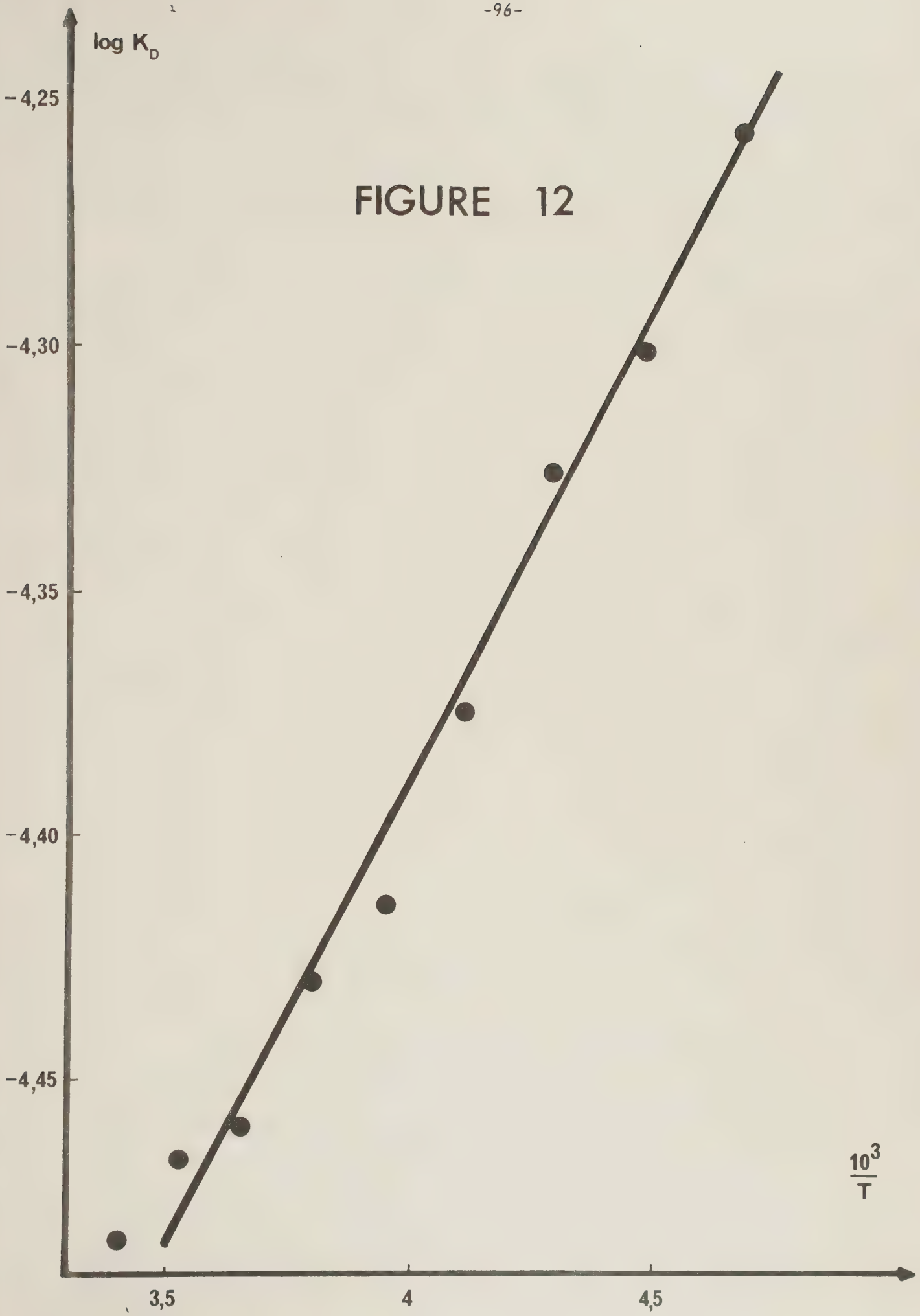


FIGURE 12

à la solution de semences, la conductivité augmente immédiatement et demeure stable ensuite. La complexation est donc instantanée comme dans le cas des tétraphénylborures. Nous avons fait varier le rapport $[222]/[Na^+]$ de 1,3 à 2,0 et 2,2 sans observer de changement de conductivité lorsque le rapport augmentait. La complexation est donc complète dans les conditions expérimentales

Nous avons également reporté dans le tableau XXI les valeurs de K_D trouvées pour les solutions de semences avec le contre-ion sodium non complexé[34]. On constate une augmentation très notable de K_D (d'environ 10^3) lorsque le cation sodium est complexé par le [222]. La valeur de la variation d'enthalpie ΔH_D est égale à - 0,4 Kcal.mole^{-1} à - 30° C. Ces résultats nous permettent de conclure que, dans le cas du contre-ion sodium seul, les paires d'ions sont intimes, alors qu'en présence d'agent complexant, on a des ions libres en équilibre avec des paires d'ions à cations cryptés pour lesquels la distance interionique est notablement plus élevée. Ce paramètre a_K^F a été calculé d'après la relation de FUOSS (Equation (12)). Il demeure constant dans tout l'intervalle de température examiné (a_K^F = 7,2 Å).

La mesure des conductivités des solutions de polymère vivant est très délicate. En outre, dans le cas du polysulfure de propylène associé au cation Bu_4N^+, TERSAC a constaté une dégradation des solutions dans le THF. La détermination de la distance internionique a^F de la paire d'ions $\sim\!\!\sim S^-, Na^+ + [222]$ ainsi que la connaissance des ^{K} rayons de STOKES des cations nous a permis de calculer les constantes de dissociation des polysulfures de propylène vivant associés à divers cations. En effet, si l'on examine la série des valeurs a_K^F pour les différents tétraphénylborures (tableau XVII) on constate que pour les gros cations, la distance interionique se déduit de la somme des rayons de STOKES de l'anion et du cation en tenant compte de d'une contraction d'environ 10% lors de la formation de la paire d'ions. Ceci n'est pas vérifié pour les paires d'ions du tétraphénylborure de césium. Le rayon de l'ion césium dans $\emptyset_4BCs$ serait plus proche du rayon ionique cristallin que du rayon de STOKES.

Dans le cas des polysulfures, nous avons considéré que la distance interionique a_K^F était égale à la somme $a^- + a^+$, a^+ représentant le rayon de STOKES du cation contracté de 10%. D'après la valeur de a_K^F (7,2 Å) trouvée pour le polysulfure de propylène associé au cation $Na^+ + [222]$ et d'après celle du rayon de STOKES de ce cation déterminée lors de l'étude de $\emptyset_4BNa + [222]$, nous avons déduit a^- = 2,8 Å pour l'anion polysulfure. Connaissant les rayons de STOKES des cations alcalins et cryptés, nous avons calculé les distances interioniques a_K^F correspondantes puis les valeurs de K_D en appliquant l'équation de FUOSS (12). Les valeurs ainsi calculées de K_D

pour les différents cations, à - 30° C dans le THF, sont indiqués dans le tableau XXII. Nous avons calculé également la valeur de K_D pour Li^+ + [211] et pour Na^+ + [$2_o 2_o 2_s$] à partir des valeurs des rayons de STOKES correspondants obtenus par interpolation de la droite $Rs^+ = f(R_i^+)$ représentée sur la figure 9.

Il faut noter le bon accord entre la valeur expérimentale de K_D trouvée dans le cas de l'ion sodium non complexé (3.10^{-8} (34)) avec la valeur calculée à partir de la distance internionique a_K^F, obtenue en ajoutant la valeur du rayon cristallin de l'ion Na^+ (0,95 Å) à la valeur a^- déduite des mesures conductimétriques effectuées avec le contre-ion Na^+ + [222] (a^- = 2,8 Å).

C) Etude conductimétrique des solutions de polysulfure de propylène vivant associé au contre-ion césium.

Nous avons fait des mesures de conductivité sur des solutions de polysulfure de propylène vivant associé au contre-ion césium dans le THP, le THF et le DME.

Dans le THP, les mesures ont été effectuées dans un domaine de concentrations compris entre $2\ 10^{-4}$ et $5\ 10^{-5}$ mole.l^{-1}, à la température de + 15° C. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XXIII.

Le traitement de ces résultats par la méthode de FUOSS n'est pas satisfaisant, probablement parce que la constante de dissociation est trop faible ($K_D = 2,1\ 10^{-11}$). La méthode de FUOSS et d'APRANO (157), qui consiste à porter $\log \frac{\Lambda_o^2 F^2(z)}{\Lambda^2 f^2 C}$ en fonction de C a été utilisée. Sur la figure 13 nous voyons que les points sont bien alignés et l'ordonnée à l'origine permet de calculer K_D.

Dans le THF et le DME, le domaine de concentrations était compris entre 4.10^{-4} et 6.10^{-5} mole.l^{-1}. Les mesures ont été effectuées à des températures comprises entre + 20° C et - 60° C.

Dans le cas des polymères associés au contre-ion césium les extrapolations des droites de FUOSS sont impossibles car ces polymères sont très peu conducteurs. Il est alors nécessaire de calculer une valeur approximative de Λ_o : d'une part parce que les droites de FUOSS doivent passer par une ordonnée à l'origine égale à l'inverse de Λ_o, et d'autre part parce que la connaissance de Λ_o est indispensable pour calculer K_D à partir de la pente $\frac{1}{\Lambda_o^2 K_D}$

T A B L E A U XXII

Constantes de dissociation K_D des polymères vivants du sulfure de propylène avec différents contre-ions, dans le THF à - 30° C

Contre-ion	a_K^F	$K_D \cdot 10^5$	
Na^+	3,7	0,003	a)
Cs^+	4,3	0,022	b)
Bu_4N^+	6,5	1,90	b)
Li^+ + [211]	6,7	2,53	b)
Na^+ + [221]	7,0	3,35	b)
Na^+ + [222]	7,2	4,20	a)
$Na^+ + [2_o2_o2_s]$	7,3	4,55	b)
Cs^+ + [322]	7,5	5,50	b)

a) K_D mesuré expérimentalement
b) K_D calculé.

T A B L E A U XXIII

Etude conductimétrique des semences de polysulfure de propylène associé au contre-ion césium dans le THP à + 15°C

a) Valeurs de la conductivité équivalente Λ en fonction de C

$C \cdot 10^4$	1,97	1,34	0,87	0,43
$\Lambda \cdot 10^2$	1,84	2,15	2,58	3,24

b) Résultats selon la méthode de FUOSS et d'APRANO

Λ_o	$\Lambda_o n$	$K_D \cdot 10^{11}$	a_K^F
48,8	0,436	2,1	3,7

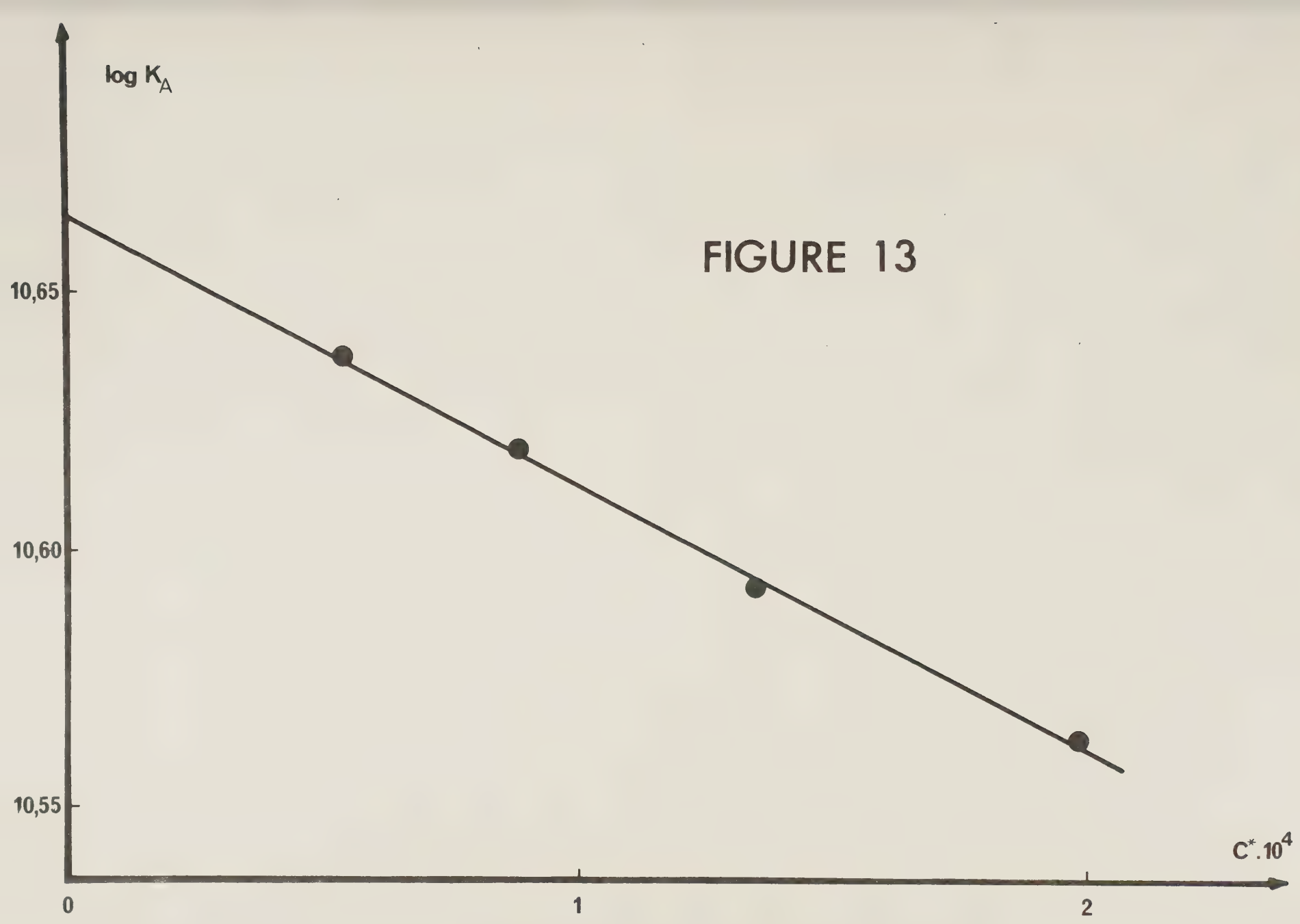


FIGURE 13

de la droite de FUOSS.

Dans le cas présent nous avons adopté une méthode de calcul à partir du Λ_o obtenu dans le cas du polysulfure de propylène vivant associé au contre-ion Na^+ + [222] dans le THF. Cette valeur a été déterminée avec une précision suffisante car le polymère est beaucoup plus dissocié dans ce cas. Il est donc naturel de prendre de Λ_o comme référence. Le calcul s'articule ainsi:

1° *Calcul du λ_o^- de l'anion polysulfure.*

Nous avons prédédemment déterminé le Λ_o du tétraphénylborure de sodium complexé par le [222] dans le THF et par ailleurs CARVAJAL [142] a mesuré le λ_o^- de l'anion $\emptyset_4B^-$. On peut donc en déduire la valeur λ_o^+ pour le cation Na^+ + [222] et calculer la valeur de λ_o^- de l'anion polysulfure de propylène dans le THF à partir du Λ_o mesuré pour $\sim\sim S^-$, Na^+ + [222]. Le produit de WALDEN correspondant est alors

$\lambda_o^- \eta$ = 0,086 à 20° C dans le THF. ($\overline{Mn}$ = 16.000)

2° *Modification du λ_o^- suivant la masse moyenne de l'anion*

La valeur donnée au 1°) n'est valable que pour un anion polysulfure de propylène dont la masse moyenne est égale à 16.000. A l'aide de la relation $\lambda_o^- = \frac{K}{\sqrt{M}}$ nous pouvons recalculer le produit $\lambda_o^- \eta$ pour la la valeur de la masse moyenne des polymères étudiés.

3° *Calcul du Λ_o*

Connaissant ainsi le produit $\lambda_o^- \eta$ pour chaque type de polymère et en supposant que ce produit est constant quel que soit le solvant, il suffit d'ajouter le produit $\lambda_o^+ \eta$ correspondant au cation étudié. Le produit $\Lambda_o \eta$ est alors comme pour chacun des électrolytes à 20° C. Pour chaque solvant, on suppose que le produit de WALDEN est constant dans le domaine de températures étudié comme l'a fait SMID pour les sels de fluorène [157] dans le THF et de DME. Les valeurs de Λ_o à différentes températures sont alors calculées d'après celles de la viscosité du solvant pur.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux XXIV , XXV , XXVI et XXVII.La méthode de FUOSS a été appliquée et les droites correspondantes sont reportées dans les figures 14 et 15.

Sur la figure 16, nous avons reporté les variations de log K_D en fonction de l'inverse de la température.

T A B L E A U XXIV

Valeur de la conductivité équivalente Λ en fonction de la concentration C pour les semences de polysulfure de propylène associé au contre-ion césium dans le THF

$C \times 10^5$ mole.l^{-1} à 20° C	Λ + 20° C	Λ + 15° C	Λ + 10° C	Λ 0° C	Λ - 10° C	Λ - 20° C	Λ - 30° C	Λ - 40° C	Λ - 50° C	Λ - 60° C
37,7	0,373	0,376	0,379	0,386	0,394	0,404	0,415	0,428	0,460	0,454
23,2	0,479	0,475	0,480	0,492	0,505	0,520	0,537	0,555	0,597	0,590
12,0	0,657	0,696	0,663	0,679	0,698	0,721	0,744	0,769	0,826	0,816
5,6	0,933	0,933	0,941	0,960	0,986	1,020	1,055	1,090	1,166	1,152

T A B L E A U XXV

Valeurs de la conductivité équivalente Λ en fonction de la concentration C pour les semences de polysulfure de propylène associé au contre-ion césium dans le DME

C . 10^5 mole.l^{-1} à 20° C	Λ + 20° C	Λ + 15° C	Λ + 10° C	Λ 0° C	Λ - 10° C	Λ - 20° C	Λ - 30° C	Λ - 40° C	Λ - 50° C
28,60	1,840	1,872	1,899	1,942	1,957	1,942	1,875	1,775	1,617
17,95	2,228	2,262	2,294	2,335	2,342	2,311	2,225	2,089	1,894
10,33	2,821	2,823	2,882	2,902	2,880	2,819	2,695	2,499	2,229

TABLEAU XXVI

Etude conductimétrique des semences de polysulfure de propylène associé au contre-ion césium dans le THF

t°C	Λ_o^*	$K_D \cdot 10^9$	a_K^F
20	105,8	4,4	3,5
15	100,0	4,9	3,5
10	94,6	5,7	3,5
0	84,4	7,5	3,5
- 10	74,3	10,2	3,6
- 20	64,8	14,3	3,6
- 30	56,0	20,2	3,7
- 40	47,7	29,7	3,7
- 50	40,0	44,3	3,8
- 60	33,1	68,2	3,9

*calculé avec Λ_{on} = 0,513

T A B L E A U XXVII

Etude conductimétrique des semences de polysulfure de propylène associé au contre-ion césium dans le DME

t°C	Λ_o^*	$K_D \cdot 10^7$	a_K^F
20	60,4	2,1	4,7
15	57,0	2,3	4,7
10	54,1	2,8	4,7
0	47,0	3,8	4,7
- 10	42,8	4,7	4,7
- 20	36,8	6,2	4,8
- 30	30,9	8,3	4,8
- 40	25,4	11,0	4,8
- 50	20,8	13,7	4,8

*calculé avec Λ_{on} = 0,287

FIGURE 14

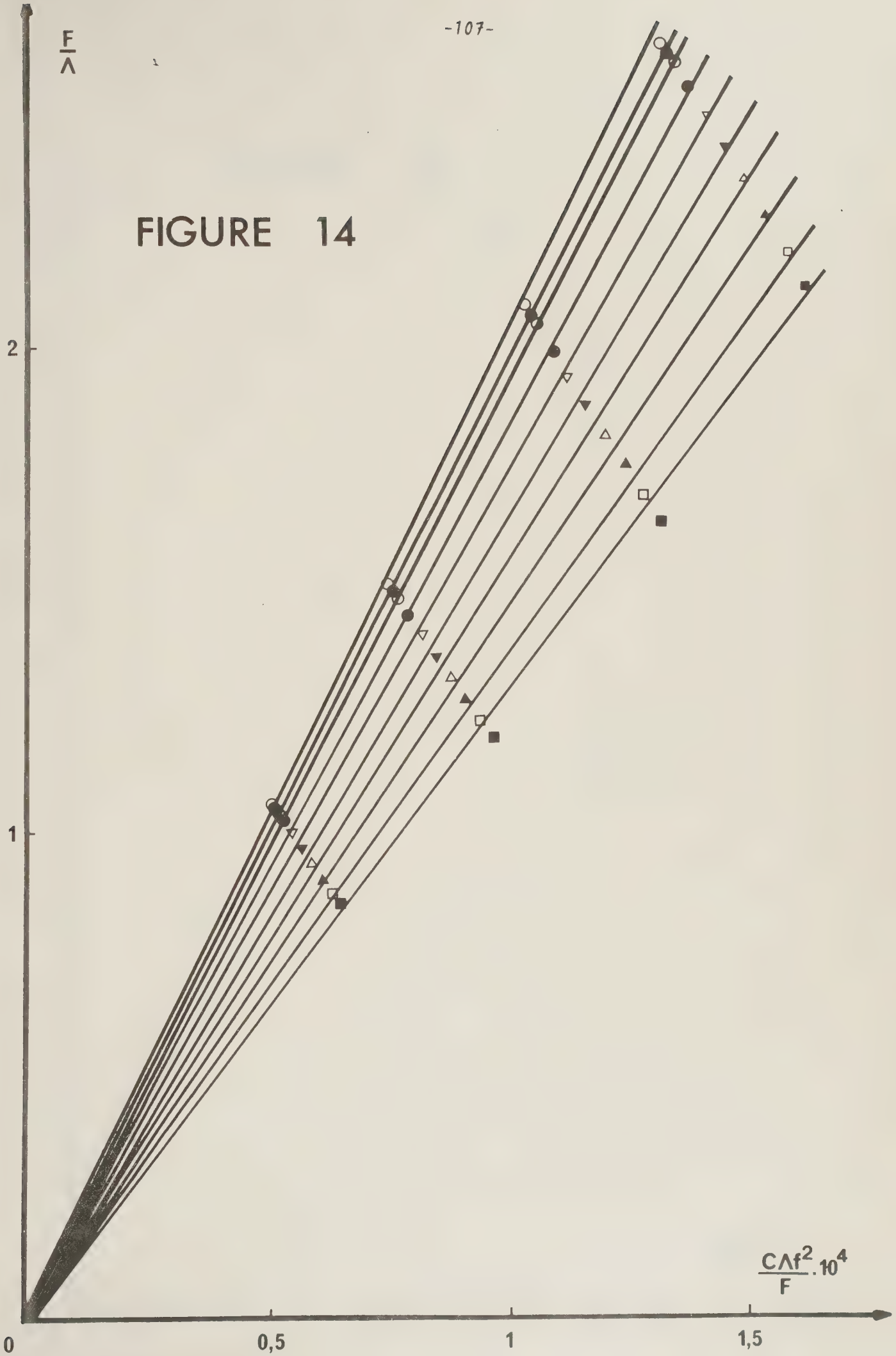
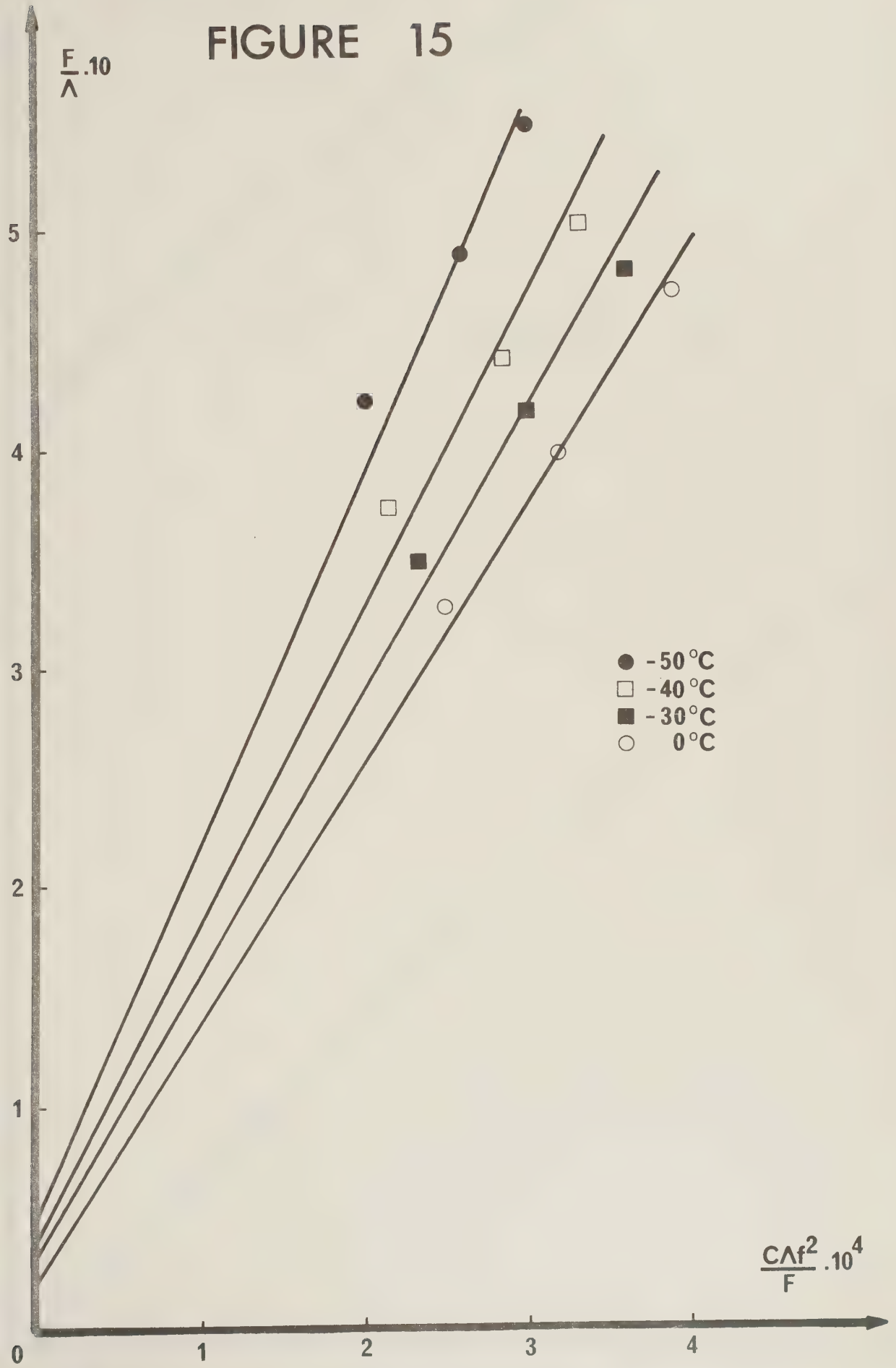


FIGURE 15



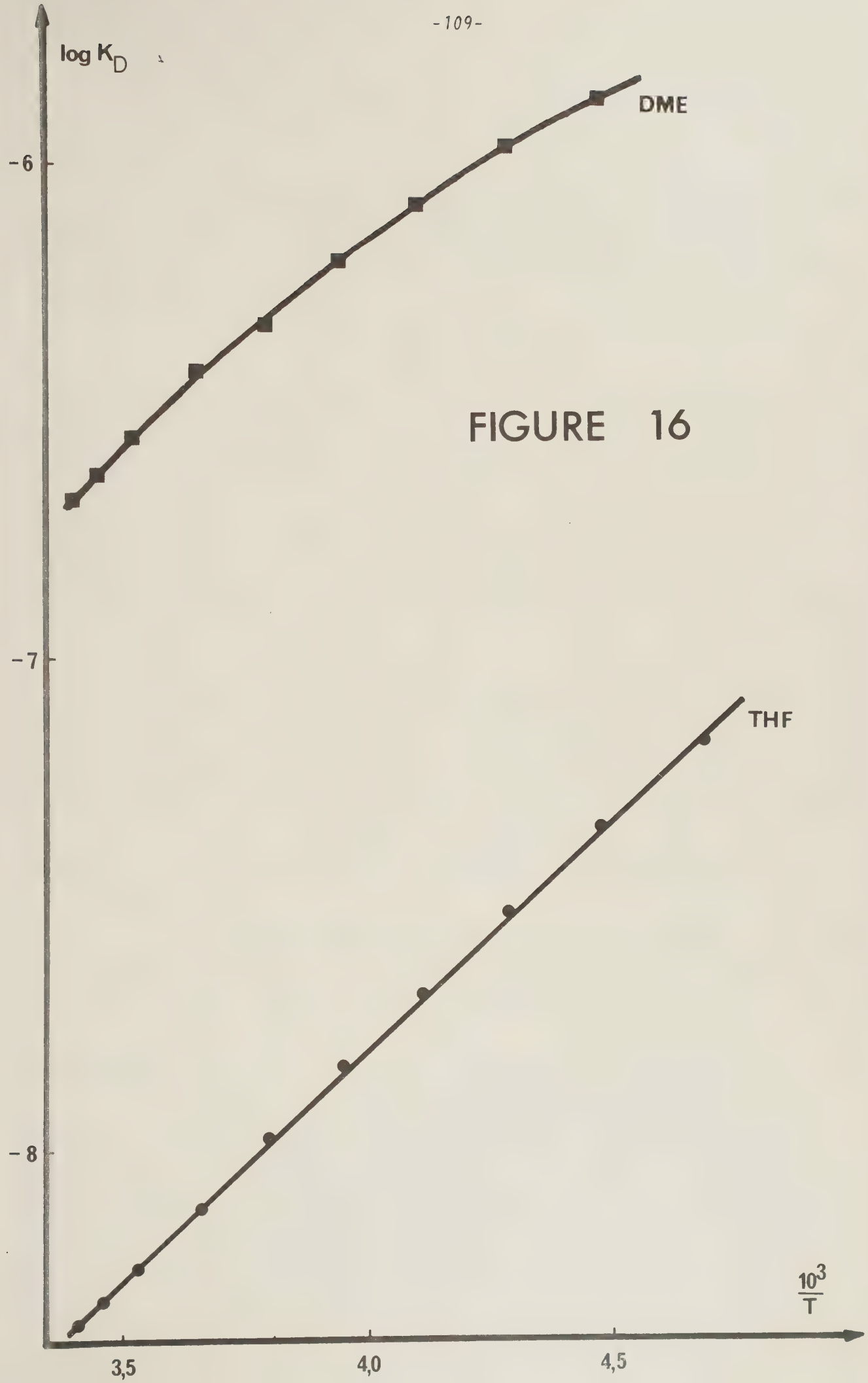


FIGURE 16

Les différentes valeurs de K_D obtenues à + 15° C pour le polysulfure associé au cation césium ont été rassemblées dans le tableau XXVII. Dans ce tableau nous avons indiqué la valeur de K_D correspondante que l'on peut calculer par la formule de FUOSS:

$$\frac{1}{K_D} = \frac{3000}{4\pi a^3 N} \exp\left(-\frac{e^2}{aDkT}\right)$$

en prenant une distance interionique a = 4,3 . Cette valeur de a est calculée en prenant le a^- de l'anion polysulfure déterminée plus haut auquel on ajoute le a^+ correspondant au cation césium. La troisième colonne du tableau contient la valeur de K_D que l'on peut calculer en tenant compte des conditions initiales de polymérisation que nous décrivons par la suite (chapitres V, VI et VII). En effet, la présence de sulfure de propylène au début de la polymérisation doit modifier la constante diélectrique du milieu car sa constante diélectrique à 15° C est égale à 10,45 alors que celle du THF est de 7,73 .

L'analyse de ce tableau montre que nos résultats expérimentaux dans le THF et le THP sont en bon accord avec les valeurs de K_D que l'on peut calculer par la relation de FUOSS. Au contraire, dans le cas du DME, la constante de dissociation K_D du polysulfure est beaucoup plus forte que celle calculée: ceci s'explique par le fait que le cation libre césium est solvaté par le DME, de ce fait, l'association des ions libres pour former la paire d'ions est plus difficile car elle nécessite une désolvatation préalable du cation césium.

Dans ce tableau XXIX , nous avons reporté les grandeurs thermodynamiques caractéristiques de la dissociation des paires d'ions de polysulfure de propylène associé à différents contre-ions, à la température de + 20° C.

CONCLUSION

Les études conductimétriques que nous avons effectuées sur des électrolytes micromoléculaires (tétraphénylborures) et sur des solutions de polysulfure de propylène vivant dans le THP, le THF et dans le DME nous permettent de connaître la proportion d'ions libres et de paires d'ions dans les conditions où nous avons effectué nos mesures cinétiques. Notre étude n'a pas recouvert l'ensemble des systèmes examinés en cinétique mais les résultats que nous avons obtenus nous autorisent à calculer les constantes de dissocia-

T A B L E A U XXVIII

Constantes de dissociation K_D du polysulfure de propylène associé au contre-ion césium dans différents solvants à + 15° C.

Solvant	$K_D \cdot 10^8$ mesuré	$K_D \cdot 10^8$ calculé (a)	$K_D \cdot 10^8$ modifié (b)
THP	0,002	0,04	0,0036
THF	0,49	14,0	3,3
DME	23,0	6,2	95

(a) K_D calculé par la relation de FUOSS en prenant un a^- = 2,8 Å

(b) K_D modifié en tenant compte des conditions expérimentales lors des polymérisations

T A B L E A U XXIX

Grandeurs thermodynamiques des équilibres de dissociation des semences de polysulfure de propylène à + 20° C

Contre-ion	Solvant	ΔH_D^* K.cal.mole^{-1}	ΔS_D^* u.e
Na^+	THF	- 8,2	- 67
Cs^+	THF	- 4,3	- 53
Cs^+	DME	- 4,7	- 46
Na + [222]	THF	- 0,4	- 22

tion des centres actifs thiolate dans les cas non étudiés par conductimétrie. Même si, de ce fait, la précision sur les valeurs de K_D n'est pas excellente, son influence n'est pas très importante sur la détermination des constantes de propagation. En effet, dans le cas général, la constante de vitesse expérimentale s'exprime par:

$$k_p = k_{\pm} + (k_- - k_{\pm}) \alpha$$

Une erreur systématique sur α ne modifie pas la valeur de $k_{\pm}$ obtenue par extrapolation de la droite $k_p = f (\alpha)$ et seule la pente de cette droite sera affectée.

CHAPITRE V

INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA REACTIVITE DES PAIRES D'IONS ET DES IONS LIBRES

I BIBLIOGRAPHIE

L'existence de différentes espèces ioniques dans le milieu réactionnel pose immédiatement le problème de l'influence du solvant sur leurs réactivités propres.

A ce sujet, de nombreux travaux ont été effectués dans le cas de la polymérisation anionique du styrolène dans les éthers.

Les résultats obtenus sont très souvent divergents, et ce d'autant plus que le système étudié se compose d'espèces différentes selon la nature du solvant: ions libres, paires d'ions intimes et non intimes, ions triples, agrégats..... Les constantes de propagation mesurées traduisent parfois la contribution de plusieurs de ces espèces, il est alors difficile de tirer des conclusions quant à l'influence du solvant sur une espèce bien particulière.

Néanmoins, les résultats obtenus sont significatifs et ont déjà permis de déterminer de façon approximative l'effet du solvant sur les réactitivés des différentes sortes de centres actifs.

Les mesures cinétiques ont été effectuées dans le cas des contre-ions alcalins dans le benzène[158], le dioxanne[12, 13, 150], l'oxépanne[14], le tétrahydropyranne[15, 16, 19], le méthyl-2 THF[16], le méthyl-3 THF[160], le THF[8, 162], le diméthoxyéthane[10, 11, 161] et l'héxaméthylphosphotriamide (HMPT)[17].

Dans ces solvants, les constantes de propagation relatives aux paires d'ions et aux ions libres ont été déterminées. Les résultats obtenus

ainsi que les constantes diélectriques des différents solvants ont été rassemblées dans les tableaux XXX et XXXI.

Il ressort de l'examen du tableau XXX que la réactivité des paires d'ions tend à augmenter avec la constante diélectrique du solvant. Mais les exceptions sont nombreuses et il est impossible de relier de façon quantitative la variation de la constante de propagation relative aux paires d'ions avec la constante diélectrique du milieu.

C'est pourquoi BYWATER[163] puis SZWARC[164] ont essayé d'établir une relation entre $k_{\pm}$ et la constante diélectrique du solvant en effectuant des mesures cinétiques dans des mélanges de solvants. Les constantes de propagations relatives aux paires d'ions $k_{\pm}$ ont été mesurées dans les mélanges THF-Benzène et THF-dioxanne pour lesquels la constante diélectrique globale du milieu variait en modifiant le rapport des deux solvants. KIRKWOOD[155] a établi que la variation d'enthalpie libre doit être une fonction linéaire de $(\frac{D-1}{2D+1})$, pour des réactions faisant intervenir une séparation de charges et en tenant compte du milieu entourant la cavité dans laquelle la réaction se produit. Dans le cas des mélanges Benzène-THF on observe en effet une relation linéaire entre log $k_{\pm}$ et la fonction de KIRWOOD mais il n'en est pas de même pour les mélanges dioxanne-THF. De plus dans ce dernier système on observe pour une réactivité des paires d'ions plus faible que dans les mélanges benzène-THF. Il est probable que la paire d'ions polystyrolenyl-lithium, solvatée par le THF, devienne moins réactive du fait d'une solvatation préférentielle par le dioxanne. Cette conclusion est surprenante car l'on sait que le fluorényl-lithium[153] est sous forme de paires d'ions non intimes dans le THF mais pas dans le dioxanne.

ISE [20,21] a examiné le système polystyrolenyllithium dans les mélanges DME-Benzène et THF-Benzène.

Dans le tableau XXXI nous avons rassemblés quelques uns des résultats obtenus dans les mélanges de solvants. Nous avons sélectionné les valeurs de $k_{\pm}$ issues de cinétiques faites dans des conditions comparables en ce qui concerne la constante diélectrique. Nous voyons que les paires d'ions n'ont absolument pas la même réactivité pour une même constante diélectrique dans les trois cas.

Dans le cas du système DME-Benzène, ISE observe un comportement anormal: pour des concentrations élevées en centres actifs et pour un faible pourcentage de DME, la constante apparente mesurée décroît lorsque le terme

T A B L E A U XXX

Réactivités des paires d'ions de ~~Sty$^-$, M^+ à 25° C dans différents solvants

	D	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+ monofonctionnel	Cs^+ bifonctionnel	Ref
Benzène	2,28	17	-	47	24	18	-	(158)
Dioxanne	2,21	0,94	3,4	19,8	21,5	-	24,5	(13)
THP	5,61	<5	<5	-	-	-	-	(16)
		-	14	73	83	53	53	(19)
		19,5★	17★	30★	40★	-	-	(15)
Oxepanne	5,0	-	14★	-	-	-	-	(14)
Me-2-THF	6,24	12	11	7,5	-	22	-	(16)
THF	7,39	160	80	70	60	22	(47)	(8)
						130		(160)
DME	7,06	360	3600	-	-	150	-	(10)
		-	5130	-	-	-	-	(11)
HMPT	30	-	42000★★	-	-	-	-	(17)

★ 30° C
★★ 12,5° C

T A B L E A U XXXI

Réactivité des ions libres de ~~Sty$^-$, M^+ à 25° C .

Solvant	k l.mole^{-1} sec^{-1}	Ref
oxépanne	100.000	(14)
THP	60.000 80.000 130.000	(18) (16) (19)
Me-2-THF	40.000 126.000	(16) (160)
THF	60.000 70.000 142.000	(8) (160)
DME	40.000 140.000	(10) (11)
HMPT	≃ 100.000 (23°)	(17)

T A B L E A U XXXII

Réactivité des paires d'ions de $\sim\!\!\sim Sty^-$, M^+ à 25° C dans les mélanges de solvants.

D	BENZENE - THF[163]	DIOXANNE - THF[164]	BENZENE - DME[21]
3,17	6,1	-	-
~3,8	20,9	6,1	68
4,33 4,65 4,81	40	8	87

$[C^{\star}]^{-\frac{1}{2}}$ croît or la pente d'une telle droite est en principe égale à $k_{-}.K_{D}^{\frac{1}{2}}$ qui ne peut être négative. Il attribue ce comportement à la présence d'ions triples et il a calculé dans chaque cas les constantes de propagation relatives aux paires d'ions non intimes, aux ions triples et aux ions libres. Il observe une croissance de $k_{\pm}$ et de la constante de propagation sur les ions triples $k_{\pm}^{-}$ alors que la constante de propagation sur les ions libres reste constante.

Il déduit enfin que SZWARC et BYWATER, dans le mélange des solvants qu'ils ont étudiés n'auraient pas dû utiliser la méthode graphique qui consiste à porter k_p en fonction de $[C^{\star}]^{-\frac{1}{2}}$ car l'expression k_p n'est en principe pas linéaire en $[C^{\star}]^{-\frac{1}{2}}$. On peut penser cependant que puisque les auteurs observent une relation linéaire, la formation d'ions triples est faible dans leur cas et que leur traitement est justifié.

L'examen du tableau XXXI montre que la réactivité des ions libres est relativement constante quelle que soit la nature du solvant. Les écarts observés ne sont à attribuer qu'au fait que les résultats sont issus d'auteurs différents, utilisant des techniques expérimentales différentes et dans des conditions de concentrations très variées. Cependant on observe que pour un même travail, par exemple Ref 160, la constante de propagation relative aux ions libres est d'une remarquable constance.

En ce qui concerne la polymérisation anionique du sulfure de propylène, on a pu observer que lorsqu'on passe du THP au THF à 20° C la constante de propagation sur les paires d'ions sodium augmente de 0,06[4] à 0,15[34] $l.mole^{-1}.sec^{-1}$ alors que celle sur les ions libres est égale à 250 et à 100 $l.mole^{-1}.sec^{-1}$ respectivement dans le THP et le THF, les valeurs dans le THF sont extrapolées à partir de résultats obtenus entre - 40° C et 0° C, elles sont donc très approximatives.

Le comportement du polysulfure de propylène semble donc très proche de celui du polystyrolène à la fois pour la réactivité des paires d'ions et celles des ions libres.

II RESULTATS

Au vu des résultats obtenus dans le cas du styrolène, il nous est apparu intéressant d'étudier l'influence de la nature du solvant sur la réactivité des paires d'ions et des ions libres.

Pour cela, nous avons choisi comme système d'étude le polysulfure

de propylène vivant associé au cation césium. Celui-ci nous a paru le mieux approprié car, du fait de la taille du contre-ion, la présence de paires d'ions séparées par le solvant était à exclure. En effet, le cation libre Cs^+ est solvaté de façon spécifique uniquement dans le diméthoxyéthane[142], mais, nous savons que, de la même façon, le cation libre sodium est solvaté par le THF et cependant les paires d'ions correspondantes du polysulfure ne sont pas séparées par le solvant. Ce comportement s'explique par la forte localisation de la charge sur le thioanion par rapport aux carbanions du styrolène et il était raisonnable de penser à l'absence de paires d'ions césium non intimes dans le DME à la température de nos expériences.

Nous avons effectué des mesures cinétiques dans le diméthoxyéthane le tétrahydrofuranne, le tétrahydropyranne et le dioxanne à la température de + 15° C du fait du point de fusion élevé de ce dernier solvant.
Nous avons opéré par dilatométrie et à chaque fois que cela a été possible en présence de faibles quantités variables de sel à cation commun, le tétraphénylborure de césium. L'utilisation de ce sel permet d'obtenir une meilleure précision dans la détermination des constantes de propagation relatives aux paires d'ions car sa présence évite d'avoir recours à une gamme de concentrations en centres actifs trop vaste. La précision sur les mesures faites pour des concentrations inférieures à 10^{-4} mole.l^{-1} n'est pas bonne et l'étude de concentrations supérieures à $5\ 10^{-4}$ mole.l^{-1} risque d'être faussée par l'apparition d'ions triples ou d'associations de degré supérieur.

a- Résultats cinétiques dans le tétrahydropyranne

Dans ce solvant, nous avons effectué des mesures cinétiques par dilatométrie rapide à des concentrations variables en centres actifs. Le tétraphénylborure de césium est insoluble dans le THP et nous n'avons pu effectuer ces mesures qu'en l'absence de sel à cation commun.

Les résultats cinétiques sont rassemblés dans le tableau : XXXIII

Les valeurs de la constante apparente de propagation k_p, obtenues pour chaque expérience, ont été portées en fonction de l'inverse de la racine carrée de la concentration en centres actifs sur la figure 17.

Nous obtenons une droite qui d'après la relation établie page 15

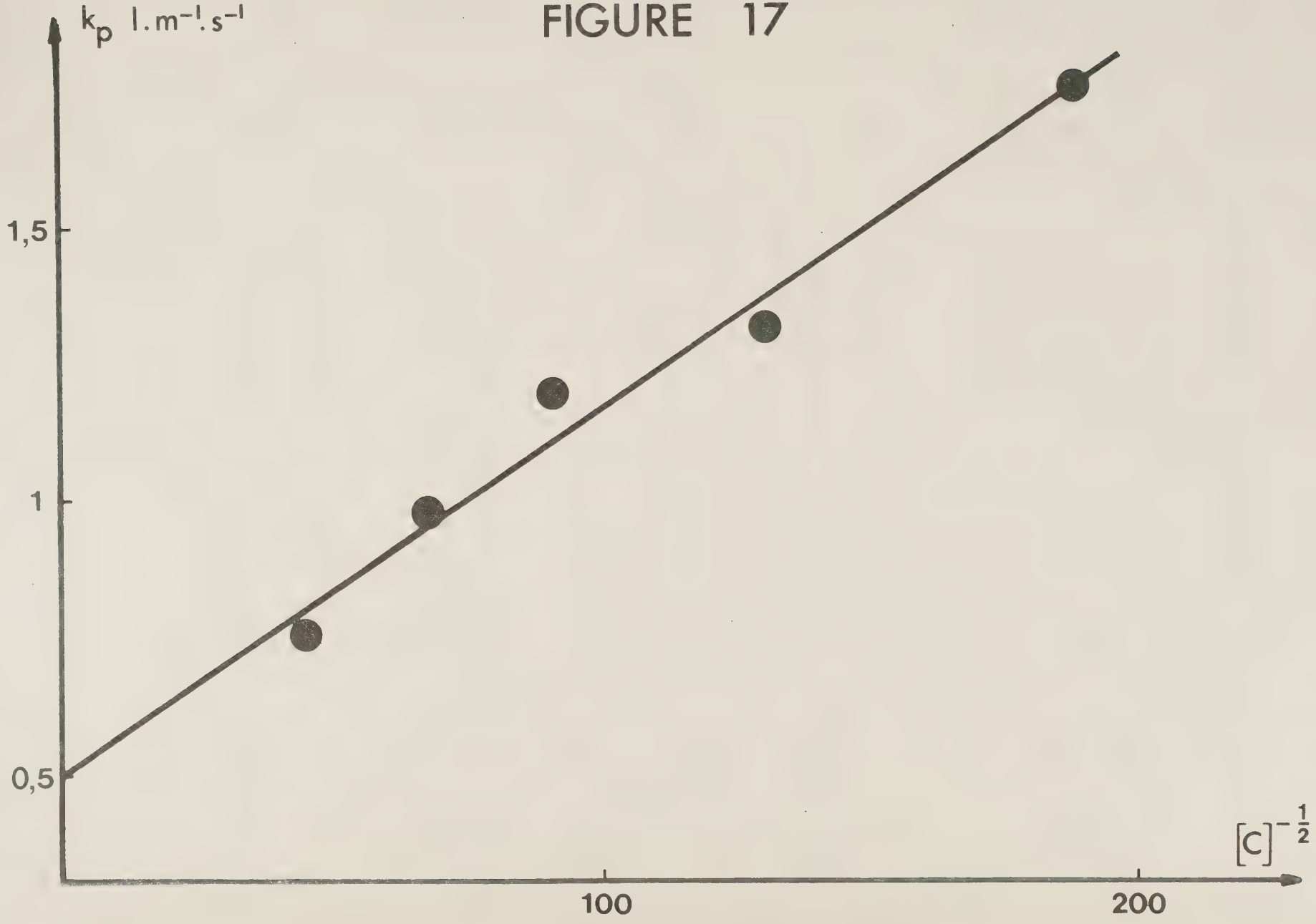
$$k_p = k_{\pm} + k_- \left(\frac{K_D}{[C^*]} \right)^{\frac{1}{2}}$$

T A B L E A U XXXIII

Variations de la constante de vitesse k_p en fonction de la concentration en centres actifs avec le contre-ion césium, dans le THP à + 15° C

n° Exp.	$C^* \cdot 10^4$ mole.l^{-1}	[M] mole.l^{-1}	$\frac{V_p}{[M]} \cdot 10^4$ sec^{-1}	k_p $l.mole^{-1}sec^{-1}$	$[C^*]^{-1/2}$ $mole^{-1/2}.l^{1/2}$
D 52	1,28	0,639	1,53	1,20	88,5
D 53	4,66	0,698	3,14	0,68	46,3
D 56	0,73	0,614	0,97	1,32	117
D 58	2,23	0,617	2,19	0,98	67,0
D 59	0,28	0,640	0,51	1,78	188

FIGURE 17



nous permet de déterminer la constante de propagation relative aux paires d'ions $k_{\pm}$ d'après la valeur de l'ordonnée à l'origine.

La constante de propagation relative aux ions libres k_- peut être calculée d'après la pente de la droite, qui est égale à $k_- K_D^{\frac{1}{2}}$, si l'on connait la valeur de la constante de dissociation K_D. Celle-ci a été mesurée expérimentalement par conductimétrie puis recalculée en tenant compte de la valeur de la constante diélectrique initiale du milieu: on a trouvé $K_D = 3,6\ 10^{-12}$ (voir chapitre IV tableau XXVIII).

Les constantes de propagation obtenues dans le THP sont:

$k_{\pm} = 0,5$ 1. mole^{-1} sec^{-1}
$k_- = 350$ 1. mole^{-1} sec^{-1} à + 15° C

b- Résultats cinétiques dans le tétrahydrofuranne et dans le diméthoxyéthane.

Dans ces deux solvants, les mesures cinétiques ont été effectuées par dilatométrie rapide en présence de faibles quantités variables de tétraphénylborure de césium. Les constantes de dissociation de ce sel dans le THF et dans le DME sont connues[142]; nous avons cependant effectué des mesures conductimétriques sur ce sel dans le THF et nos résultats sont en bon accord avec ceux de CARVAJAL cités plus haut. Les résultats cinétiques sont rassemblés dans les tableaux XXXIV et XXXV

Nous avons porté, sur les figures 18 et 19, les différentes valeurs de la constante expérimentale k_p en fonction de l'inverse de la concentration en ions césium. Cette valeur est calculée par résolution de l'équation du 3° degré:

$$[Cs^+]^3 + K[Cs^+]^2 - (C_\ominus K + C^\star K_D)[Cs^+] - KK_D C^\star = 0$$

qui a été établie page 17.

$C_\ominus$ et $C^\star$ sont les concentrations respectives en tétraphénylborure de

T A B L E A U XXXIV

Variations de la constante de vitesse k_p en fonction de la concentration en ions libres Cs^+ dans le THF à + 15° C

n° Exp	$C^* \cdot 10^4$ mole.l^{-1}	$[\emptyset_4BCs] \cdot 10^5$ mole.l^{-1}	[M] mole.l^{-1}	$\frac{V_p}{[M]} \cdot 10^4$ sec^{-1}	k_p l.mole^{-1}sec^{-1}	$\frac{10^5}{[Cs^+]}$ .l.mole^{-1}
D 44	0,51	0,38	0,558	7,1	13,9	5,0
D 45	1,55	3,92	0,569	15,3	9,85	1,25
D 46	0,20	6,68	0,568	1,81	9,0	0,90
D 47	0,62	2,36	0,636	6,05	9,75	1,60
D 48	0,35	1,32	0,619	4,25	12,1	3,2

T A B L E A U XXXV

Variations de la constante de vitesse k_p en fonction de la concentration en ions libres dans le DME à + 15° C

n° Exp.	$C^* \cdot 10^4$ mole.l^{-1}	$[\emptyset_4BCs] \cdot 10^5$ mole.l^{-1}	[M] mole.l^{-1}	$\frac{V_p}{[M]} \cdot 10^4$ sec^{-1}	k_p l.mole^{-1}sec^{-1}	$\frac{10^5}{[Cs^+]}$ .l/mole^{-1}
D 49	0,77	0,81	0,569	10,7	13,9	2,30
D 50	0,93	5,98	0,531	8,0	8,6	0,67
D 51	0,85	3,28	0,608	8,9	10,5	0,95
D 54	0,80	2,10	0,432	$7,6_5$	$9,6_5$	1,24
D 69	0,82	1,71	0,543	9,8	12,0	1,60

FIGURE 18

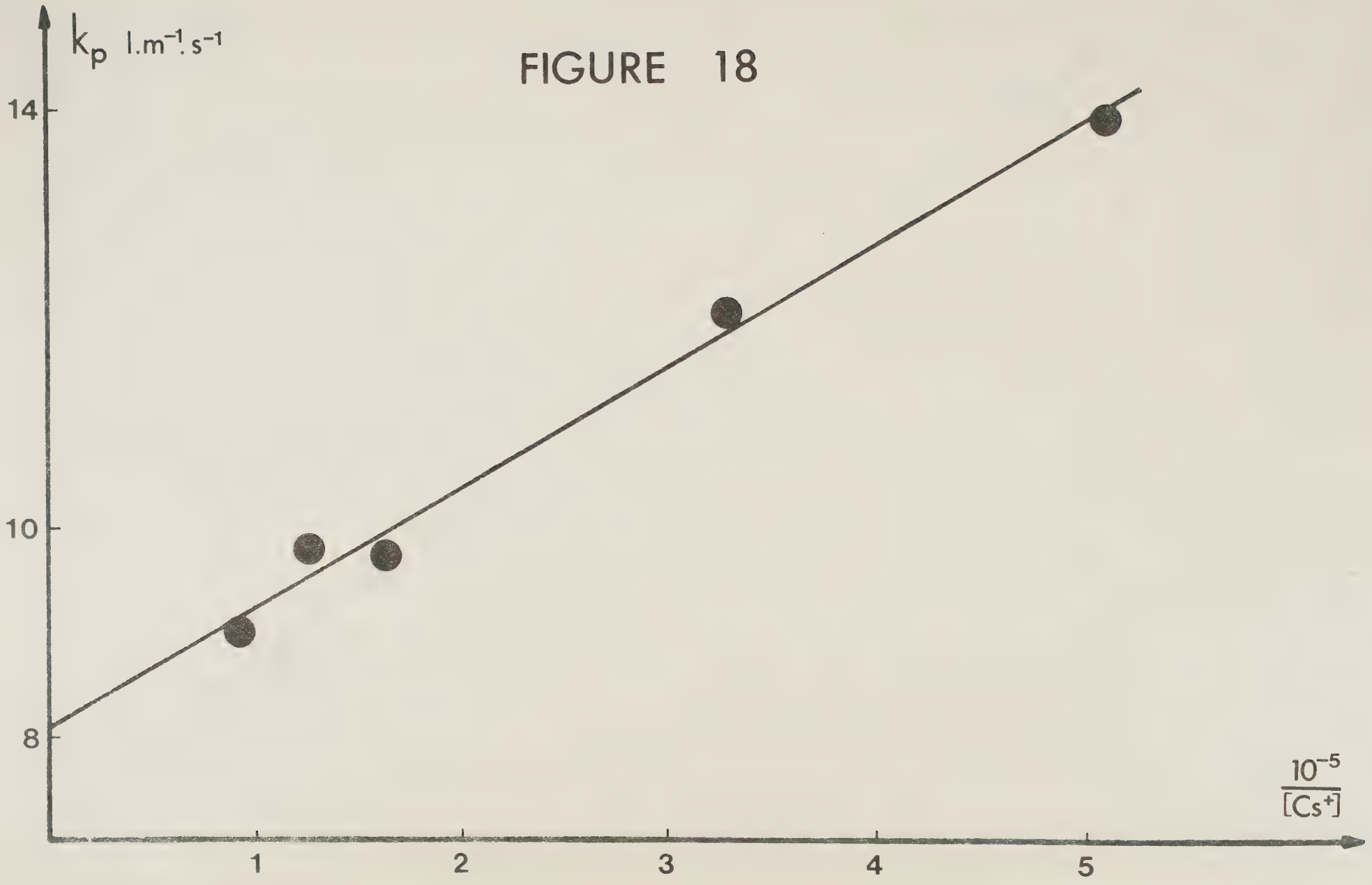
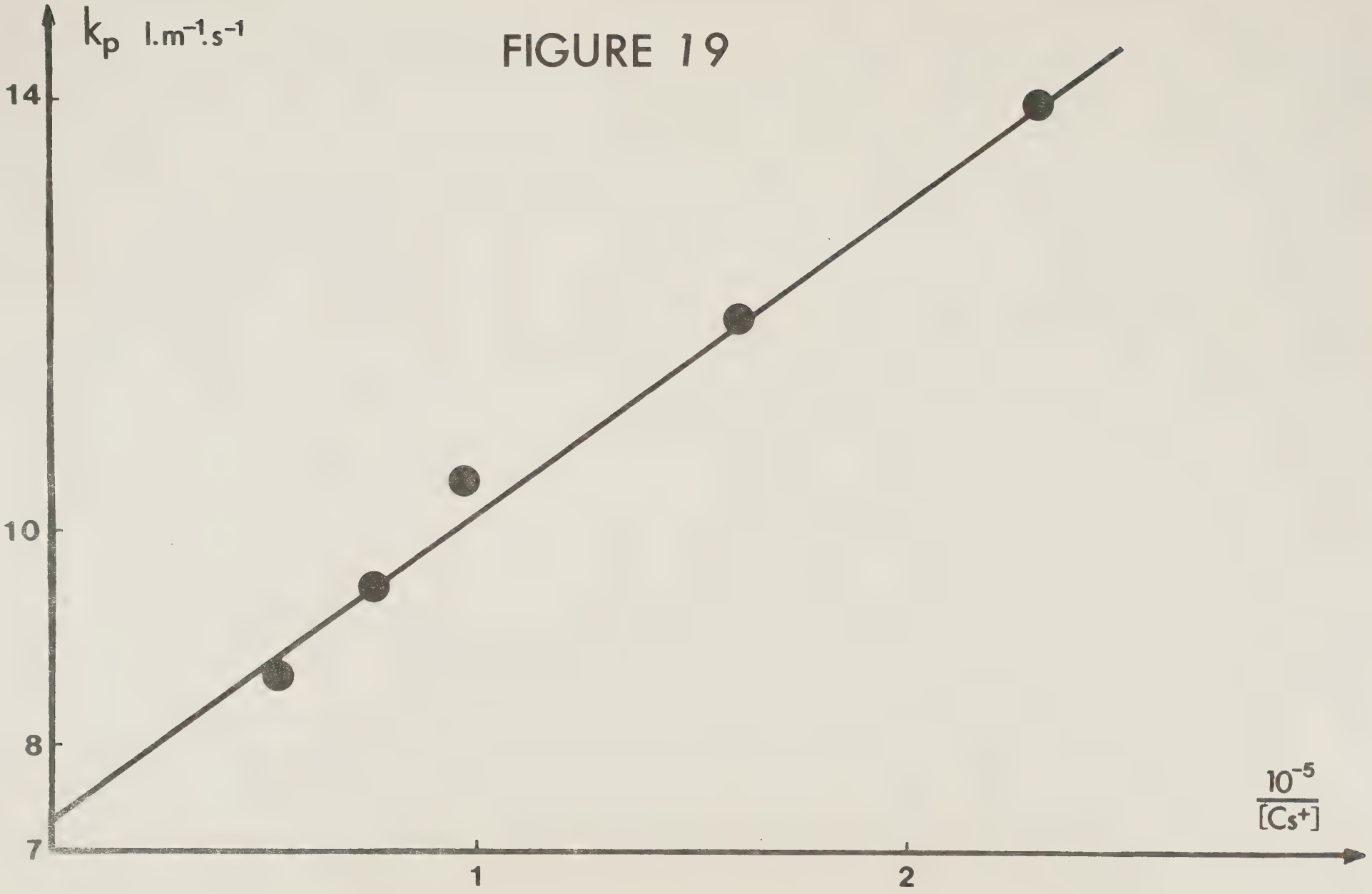


FIGURE 19



césium et en centres actifs thiolate; K et K_D représentent les constantes de dissociation du sel et du polymère vivant.

Pour ces deux solvants, nous obtenons des droites dont l'expression est donnée par:

$$k_p = k_{\pm} + k_- \frac{K_D}{[Cs^+]}$$

L'extrapolation de ces droites pour $\frac{1}{[Cs^+]} \longrightarrow 0$ donne la valeur de $k_{\pm}$ et la pente, égale à $k_- K_D$, permet de calculer la constante de propagation relative aux ions libres.

Dans ces deux solvants la constante de dissociation K_D a été mesurée sur des solutions de semences (Chapitre IV) et a été recalculée pour tenir compte de la constante diélectrique initiale du milieu.

Les constantes de vitesse ainsi calculées sont rassemblées dans le tableau XXXVI

T A B L E A U XXXVI

REACTIVITE DES PAIRES D'IONS ET DES IONS LIBRES DANS LE CAS DE $\sim S^-, Cs^+$ à + 15° C dans le THF et le DME

SOLVANT	$k_{\pm}$ l.mole^{-1} sec^{-1}	k_- l.mole^{-1} sec^{-1}	$K_D.10^8$
DME	7,30	30	95
THF	8,05	35	3,3

c- Résultats cinétiques dans le dioxanne.

Dans ce solvant, nous avons opéré en l'absence de sel à cation commun et par dilatométrie lente.

Nous avons effectué deux mesures cinétiques dont les résultats sont rassemblés dans le tableau XXXVII.

T A B L E A U XXXVII

POLYMERISATION ANIONIQUE DU SULFURE DE PROPYLENE AVEC LE CONTRE-ION CESIUM DANS LE DIOXANNE à + 15°C

N° Expérience	$C^*.10^4$ mole.l^{-1}	[M] mole.l^{-1}	$\frac{V_p}{[M]}.10^5$ sec^{-1}	k_p l.mole^{-1}.sec^{-1}
D 60	0,91	0,670	2,18	0,24
D 61	2,13	0,720	6,18	0,29

Nous obtenons, pour des concentrations en centres actifs très différentes des constantes apparentes de polymérisation très voisines. De ce fait, nous avons pensé qu'aux concentrations avec lesquelles nous avons opéré le système n'était composé que de paires d'ions. En effet, la constante diélectrique du dioxanne est très faible (D = 2,23 à + 15°C [166]) et la constante de dissociation pour le polymère vivant que l'on peut calculer par la relation de FUOSS est égale à $K_D = 2\ 10^{-14}$.

Cependant SZWARC [37] a montré que, dans le cas du polystyrolène vivant les paires d'ions césium ont une plus grande tendance à l'association que les paires d'ions avec les autres cations alcalins. Ce phénomène d'association est, de plus, favorisé par un abaissement de la constante diélectrique du milieu. Mais, nous savons que pour les sels de carbazole, plus le cation est petit plus les paires d'ions sont associées. Cette différence est essentiellement due au fait que la charge est plus localisée sur l'anion carbazyle que sur l'anion polystyrolènyle. L'anion polysulfure dont les caractéristiques sont comparables à celles de l'anion carbazyle a donc probablement moins tendance à former des ions triples dans le cas du contre-ion césium que dans le cas des cations plus petits dans les solvants peu polaires.

Néanmoins nous avons effectué des mesures viscosimétriques sur des solutions de polymère dans le dioxanne afin de mettre en évidence la présence éventuelle d'associations. Ces mesures ont été faites sur une solution de polymère vivant à la fin d'une mesure cinétique, puis sur la même solution après avoir terminé les extrémités actives par le bromure d'éthyle. Le rapport des temps d'écoulement dans le viscosimètre entre la solution de polymère vivant et celle de polymère terminé a été trouvé de l'ordre de 1,2 à 1,3.

Cette valeur est très approximative et constitue un maximum car la viscosité de la solution de polymère terminé a très rapidement diminué avec le temps. Cette décroissance peut s'expliquer par une stabilité très faible du polymère terminé dans le dioxanne: en effet une mesure de masse moléculaire par osmométrie nous a donné une valeur de $\overline{Mn}$ = 75.000 alors que la masse moyenne théorique calculée était de 600.000.

Le rapport entre les temps d'écoulement que nous avons déterminé nous permet dependant d'avoir une idée du pourcentage de chaînes associées. MORTON [167] a déterminé un degré d'association N à partir de la relation:

$$\frac{\text{Temps d'écoulement pour le polymère vivant}}{\text{Temps d'écoulement pour le polymère terminé}} \qquad \frac{T_V}{T_T} = N^{3,4}$$

De ce nombre N, on définit le taux d'association α qui mesure le pourcentage d'agrégats formés.

GUERIN [36] a par ailleurs effectué une étude très complète relative au polysulfure de propylène avec le contre-ion sodium dans le THF: il a ainsi mis en évidence les associations des extrémités actives d'une façon très nette.

Dans notre cas, le degré d'association est au maximum de l'ordre de 1,05 à 1,08. Le taux d'association inférieur à 10% est donc très faible. De plus comme il est raisonnable de penser que les agrégats sont peu réactifs si on les compare aux paires d'ions, nous pouvons négliger leur présence et estimer que les constantes de vitesses mesurées sont très proches de celles relatives aux paires d'ions.

III DISCUSSION DES RESULTATS

Les résultats obtenus dans les différents solvants sont rassemblés dans le tableau

XXXVIII

Dans ce tableau, nous avons porté, en plus de la constante diélectrique du solvant pur, celle de la solution au début de polymérisation. Celle-ci surtout dans le cas du DOX et du THP est très différente du fait de la présence dans le milieu réactionnel d'une quantité de sulfure de propylène de l'ordre de 5%. Il semble qu'il ne faille pas tenir compte de la présence de polymère car nous avons montré que le polysulfure de propylène ne modifie pas la constante diélectrique du milieu par rapport à celle du THF pur [5]. Cependant, ceci n'a pas été démontré dans le cas du DOX et du THP mais puisque l'effet est nul dans le THF il ne doit pas être important dans ces deux autres solvants.

De l'examen du tableau XXXVIII il ressort que la constante de propagation relative aux paires d'ions croît lorsque la constante diélectrique du milieu augmente.

A l'instar de SZWARC et de BYWATER pour la polymérisation anionique du styrolène dans les mélanges THF-DOX et THF-Benzène, nous avons porté,

T A B L E A U XXXVIII

Réactivité des paires d'ions et des ions libres dans le cas du contre-ion Cs^+ dans différents solvants à + 15° C

Solvant	D Solvant pur	D Milieu	$k_{\pm}$ $l.mole^{-1}sec^{-1}$	$K_D \cdot 10^9$	$K_D \cdot 10^9$ recalculé	k_- $l.mole^{-1}sec^{-1}$
DOX	2,23	3,8	0,27	-	-	-
THP	5,80	6,5	0,5	0,021	0,036	(350)
DME	7,38	8,1	7,3	230	950	30
THF	7,73	8,5	$8,0_5$	4,9	33	35

sur la figure 20, $\log k_{\pm}$ en fonction de l'expression de KIRKWOOD. La relation que nous observons n'est absolument pas linéaire. Les valeurs observées pour le THF et le DME montrent cependant que pour deux solvants de constantes diélectriques proches, les constantes de propagation relatives aux paires d'ions sont sensiblement égales. En ce qui concerne la valeur obtenue dans le THP on peut se poser quelques questions. En effet si l'on considère la valeur de $k_{\pm}$ dans le THF, on voit que le rapport:

$$\frac{k_{\pm}THF}{k_{\pm}THP} = \frac{8}{0,5} = 16 \text{ pour le contre-ion césium à + 15° C.}$$

Par contre les résultats obtenus dans le THP et le THF dans le cas du contre-ion sodium donnent un rapport:

$$\frac{k_{\pm}THF}{k_{\pm}THP} = 2,5 \text{ à } 20° \text{ C.}$$

La constante $k_{\pm}$ dans le THF est extrapolée à partir des résultats obtenus entre - 40° et 0° C en prenant une énergie d'activation égale à 11 Kcal.mole^{-1} [34] elle est donc très imprécise mais l'incertitude ne justifie pas un tel écart. Il semblerait donc que la valeur observée pour le contre-ion césium dans le THP à + 15° C soit anormalement faible. Ceci est peut être dû à une grande imprécision dans la détermination de $k_{\pm}$ dans le THP: en effet graphiquement une incertitude de 50% peut très facilement être mise en évidence. Les résultats dans ce solvant sont donc à considérer avec beaucoup de réserves et les valeurs que nous donnons ne permettent que d'avoir un ordre d'idée. Ainsi que nous l'avons déjà dit précédemment la grande imprécision réside dans le fait que les mesures n'ont pu être effectuées en présence de sel à cation commun $\emptyset_4BCs$ à cause de l'insolubilité de celui-ci dans le THP. Nous avons l'intention d'effectuer des mesures cinétiques en présence d'un autre sel, le cyanotriphénylborure de césium $\emptyset_3CNB\ Cs$. Celui-ci a été utilisé dans le cas de la polymérisation anionique du styrolène [162] et du méthacrylate de méthyle [18]. Sa solubilité dans le THF est beaucoup plus grande que celle du tétraphénylborure de césium [162]. Il est également très soluble dans le THP C = 0,018 mole l^{-1} [162] mais avant de pouvoir l'utiliser en cinétique, une étude conductimétrique sera nécessaire.

La valeur obtenue dans le dioxanne doit être donnée avec beaucoup de réserves car le comporteemnt de ce solvant est très mal connu, SZWARC a, nous l'avons vu, été conduit à envisager une solvatation préférentielle des paires d'ions polystyrolényllithium par le dioxanne. Peut-être y a-t-il dans notre cas une situation analogue et l'intervention d'une interaction externe du solvant avec la paire d'ions aurait pour effet d'augmenter la réactivité de la maire d'ions? Cependant dans notre cas le cation concerné est le césium et GRUNWALD [169] a montré que le dioxanne ne solvate que les

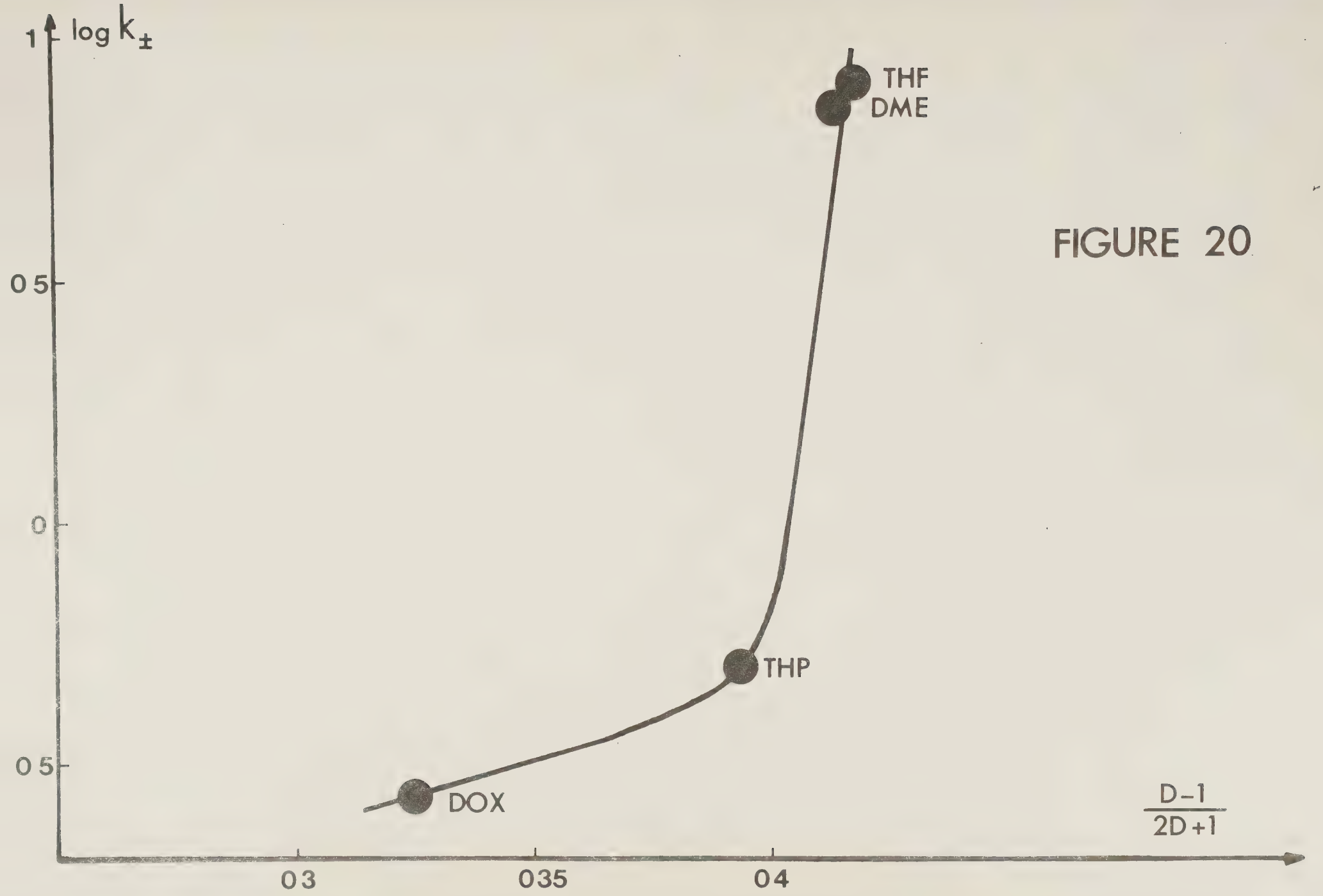


FIGURE 20

petits cations. Pour le césium l'effet s'il existe est probablement faible.

Néanmoins, il est clair que la réactivité des paires d'ions augmente lorsque la constante diélectrique du milieu croît. Ce comportement s'explique par le fait que la séparation des charges dans la paire d'ions au cours de l'étape de transition est d'autant plus aisée que la constante diélectrique du milieu est plus élevée.

Par ailleurs, nous voyons que la constante de propagation relative aux ions libres est du même ordre de grandeur dans le THF et dans le DME. Les valeurs obtenues sont à comparer avec celle que l'on peut calculer par extrapolation des résultats que nous avons obtenus dans le cas du contre-ion sodium dans le THF entre - 40 et 0° C[34]. Par traitement de nos résultats par la méthode des moindres carrés et calcul de k_- correspondant à + 15° C on trouve $k_- \simeq 70$ $l.mole^{-1}sec^{-1}$. Cette valeur est très similaire à celles obtenues avec le contre-ion césium dans le THF et dans le DME.

Dans le THP, la constante de propagation relative aux ions libres est trouvée de l'ordre de 350 $l.mole^{-1}sec^{-1}$. Ainsi que nous l'avons déjà dit dans la discussion concernant la réactivité des paires d'ions, il faut considérer ce résultat avec de grandes réserves. D'une part parce que les résultats cinétiques sont peu précis et d'autre part parce que la détermination de la constante de dissociation K_D des extrémités actives du polymère a été rendue difficile du fait de sa très faible valeur ($K_D = 2.10^{-11}$ dans le THP pur). TERSAC[6], dans la cas du contre-ion sodium et dans le THP, a trouvé $k_- = 250$ $l.mole^{-1}.sec^{-1}$ à + 20° C. Cette valeur est compatible avec nos résultats mais elle n'est pas plus significative que dans notre cas, car TERSAC a été conduit à mesurer une constante de dissociation $K_D = 5.10^{-12}$ dont la validité est plus que discutable.

Il n'est évidemment pas exclu de penser que la réactivité des ions libres dans le cas du sulfure de propylène puisse être plus grande lorsque la constante diélectrique du solvant diminue. On pourrait supposer que plus la constante diélectrique du milieu diminue, plus l'approche du monomère vers l'ion libre serait facilitée sans aller jusqu'à imaginer une solvatation de l'anion par le sulfure de propylène.

Des résultats très récents ont montré au laboratoire que dans le cas du contre-ion Na^+ + [222] dans le THP la réactivité de l'ion libre serait, à - 30° C, de l'ordre de 3 $l.mole^{-1}sec^{-1}$ [121]. Or nous verrons (chapitre VI) que, dans un grand nombre de système avec des contre-ions différents dans le THF, k_- est moyenne égal à 4 $l.mole^{-1}.sec^{-1}$. Ces résultats semblent montrer que la réactivité des ions est la même dans le THP et le THF.

CHAPITRE VI

INFLUENCE DE LA TAILLE DU CONTRE-ION SUR LA REACTIVITE DES PAIRES D'IONS ET DES IONS LIBRES

I BIBLIOGRAPHIE

L'influence de la taille du contre-ion sur la réactivité des différentes espèces ioniques a été étudiée dans de nombreux cas. Les études ont porté principalement sur la styrolène[37, 170], mais aussi sur d'autres monomères vinyliques (butadiène[171, 172], isoprène[173] vinyl-2 pyridine[25, 26, 174]), sur l'oxyde d'éthylène[175, 176] et le sulfure de propylène[3, 5].

Cependant, les cations alcalins n'ont pas des tailles suffisamment différentes entre elles pour qu'une influence certaine soit mise en évidence. Tout au plus une tendance peut être observée.

Dans le tableau XXXIX, nous avons rassemblé quelques valeurs les plus significatives de la polymérisation anionique du styrolène dans différents solvants. Dans le DOX et le THP à 25° C, le système est composé de paires d'ions intimes et éventuellement d'ions libres quel que soit le contre-ion. Nous voyons que, dans chacun des deux solvants, la réactivité des paires d'ions tend à augmenter lorsque la taille du contre-ion augmente. Mais les différences sont parfois faibles et de ce fait peu significatives. Dans le benzène, la constante de propagation est maximum pour le cation K^+, tandis que dans le THF, la réactivité des paires d'ions décroît lorsque la taille du contre-ion augmente. Or, nous savons que, dans le benzène, l'association en agrégats ioniques est très favorisée.

T A B L E A U XXXIX

Influence de la taille du contre-ion sur la réactivité des paires d'ions dans la polymérisation anionique du styrolène à 25° C

Solvant / Contre-ion	Benzène	DOX	THP	THF
Li^+	17	0,94	5	160
Na^+	-	3,4	14	80
K^+	47	19,8	73	70
Rb^+	24	21,5	83	60
Cs^+	18	24,5	53	22
Références	(158)	(13)	(19)	(8)

Dans le THF, les paires d'ions non intimes se forment très facilement. Les constantes de propagation observées dans ces deux solvants sont donc complexes et ne sont pas spécifiques d'une seule espèce de paires d'ions. On sait qu'il est possible de calculer les constantes de vitesse propres à chaque espèce (voir page 11), mais la méthode de calcul est peu précise et les valeurs obtenues ne peuvent être prises en compte pour mesurer des effets qui sont faibles.

Lors de la polymérisation du styrolène avec le contre-ion K^+ dans le THF à -70° C, FRANTA[177] a observé que les paires d'ions sont plus réactives que les ions libres lorsqu'il ajoute de faibles quantités d'agent solvatant tel que le HMPT. Cependant, ce résultat n'est pas clair, car l'addition de $\emptyset_4BK$ qui fait rétrograder l'équilibre de dissociation vers les paires d'ions solvatées par le HMPT ne provoque pas une augmentation de la vitesse de polymérisation, mais au contraire une diminution.

Dans le cas du butadiène, la réactivité des paires d'ions a été mesurée avec les contre-ions Li^+, Na^+ et K^+ dans le THF à différentes températures[171,172,178]. L'augmentation de réactivité est plus sensible avec celle de la taille du contre-ion que dans le cas du styrolène.

$$\frac{k_{Na}}{k_{Li}} \simeq 8 \text{ et } \frac{k_K}{k_{Na}} \simeq 6$$

Mais dans ce cas, les résultats sont difficilement comparables entre eux, car les constantes de propagation mesurées doivent dépendre du type d'addition (1-2 ou 1-4) et l'isomérie géométrique des centres actifs (Cis et Trans)[171], BYWATER[173] a mesuré les constantes de propagation relatives aux paires d'ions dans la polymérisation de l'isoprène à 25° C dans le THF. Il trouve que la paire d'ion associée au cation Na^+ est notablement plus réactive que celle associée au contre-ion Li^+.

La réactivité des paires d'ions dans la polymérisation de la vinyl-2 pyridine a été mesurée par SZWARC[174] et FAVIER[25,26] dans le cas des contre-ions Na^+ et Cs^+ dans le THF. A 0° C les paires d'ions césium sont moins réactives que les paires d'ions sodium (respectivement $k_{\pm}$ = 1080 et 1400 $l.mole^{-1}$ sec^{-1}). Ce système est complexe et il semble qu'avec le contre-ion sodium les centres actifs sont d'une nature différente du fait des possibilités de complexation du cation par la chaîne de polymère.

La réaction de propagation de l'oxyde d'éthylène a été étudiée par KAZANSKII[175,179] dans le THF et par FIGUERUELO[176,180] dans le HMPT.

Dans le THF, les extrémités actives du polyoxyde d'éthylène sont associées et il n'est pas possible de déterminer une constante de propagation sur les paires d'ions. A 70° C la constante apparente de polymérisation est multipliée par un facteur 4 lorsque l'on passe du contre-ion K^+ au Cs^+.

Par contre, dans le HMPT à 40° C les constantes de propagation relatives aux paires d'ions ont été mesurées avec les cations K^+ et Cs^+.

Les mesures cinétiques effectuées par TERSAC[3,38] avec le contre-ion tétrabutyl ammonium, dans le cas de la polymérisation anionique du sulfure de propylène dans le THF, ont montré que les paires d'ions $\sim\sim S^-$, $^+NBu_4$ sont beaucoup plus réactives que les paires d'ions $\sim\sim S^-$, Na^+. Le rapport observé entre les deux constantes est d'environ 1000 à - 30° C.

Mais les paires d'ions thiolate avec un contre-ion ammonium quaternaire sont instables et la valeur indiquée par TERSAC, si elle est très significative de l'effet du contre-ion sur la réactivité des paires d'ions, peut être entachée d'erreurs.

II RESULTATS

La mise en évidence de l'influence réelle de la taille du contre-ion sur la réactivité des paires d'ions nécessite la réunion de trois facteurs caractérisant le système étudié: d'abord les variations de taille de cations doivent être suffisamment grandes, ensuite les paires d'ions doivent se trouver dans des états de même nature (absence de solvatation et d'association), enfin les différences de réactivités doivent être suffisamment significatives.

Dans toutes les études qui ont été effectuées jusqu'à présent ces trois caractéristiques fondamentales n'ont jamais été réunies. En effet nous avons vu dans la partie bibliographique que les études relatives à la polymérisation du styrolène n'ont porté que sur la série des alcalins dont le rayon ionique varie de 0,95 Å à 1,69 Å [148], que parfois la présence de paires d'ions solvatées empêchait de déterminer la réactivité de paires d'ions de contact [37], et qu'enfin même dans des solvants peu solvatants les différances de réactivité observées étaient peu significatives comme dans le cas du dioxanne [12].

Avec l'apparition des macrohétérobicycles de LEHN il nous a semblé possible d'effectuer une telle étude. En effet, le système polysulfure de propylène associé à des contre-ions alcalins complexés ou non par les macrobicybles présentait l'ensemble des caractéristiques souhaitables. Les variation relatives de taille des contre-ions sont beaucoup plus grandes: du cation sodium au cation césium complexé par le [322], le rayon ionique croît de 0,95 à 5,75 Å.

L'étude conductimétrique (voir chapitre IV) que nous avons effectuée sur les solutions de tétraphénylborures de métaux alcalins complexés par les macrobicycles a montré que les interactions du solvant (THF) avec les cations sont très faibles, voir totalement absentes. De plus, aucune formation d'agrégats n'a pu être mise en évidence dans le domaine de concentrations étudié.

Enfin les constantes de propagation relatives aux paires d'ions sont suffisamment différentes pour mettre en évidence un effet réel: nous

savons en effet que lorsqu'on passe du cation sodium au cation césium $k_{\pm}$ croît de $2{,}5.10^{-3}$ à 2.10^{-1} $1.mole^{-1}.sec^{-1}$ à - 30° C dans le THF (voir chapitres V et VII).

Avant d'aborder une étude cinétique systématique, nous avons effectué une série d''expériences préliminaires de façon à définir le mieux possible les caractéristiques des systèmes constitués par le polysulfure de propylène associé aux contre-ions cryptates.

a) Expériences préliminaires

α- Mise en évidence de la complexation

Ainsi que nous l'avons mentionné dans le chapitre IV § III la complexation du cation sodium par le [222] est immédiate et totale dans le THF, pour le polysulfure de propylène.

Nous n'avons pas effectué de mesures identiques pour les autres macrobicycles, admettant toujours que la complexation était totale. En effet si l'on se reporte aux valeurs de constantes de complexation qui ont été observées par LEHN[7] dans le méthanol et l'eau, nous voyons que celle-ci est en général plus faible pour le système Na^+ + [222] que pour les autres systèmes que nous avons étudiés (Li^+ + [211], Na^+ + [221],...) Il semble donc raisonnable de considérer dans ces conditions que si la complexation est totale pour Na^+ + [222] dans le THF, elle le sera a fortiori pour les autres cryptates utilisés. Un dernier argument en faveur de cette considération sera la cohérence des mesures cinétiques, lesquelles en l'absence d'une complexation totale, devraient être inutilisables.

Enfin, ces mesures de conductivité nous ont permis de constater qu'aucune réaction de destruction des centres actifs n'intervenait au cours de l'addition de macrobicycle, nous évitant ainsi d'avoir recours à un dosage difficile de semences en fin de polymérisation.

β- Stabilité des semences avec contre-ion cryptate

Un deuxième facteur essentiel pour l'étude cinétique que nous désirions entreprendre était une stabilité suffisante des extrémités actives avec un contre-ion cryptate.

Au cours de l'étude conductimétrique déjà citée, nous avons mesuré la conductivité immédiatement après l'addition de [222] puis 24 heures

plus tard: de 143,9 µʊ au départ, la conductivité est passée à 146,2 µʊ soit une augmentation de moins de deux pour cent.

Par ailleurs nous avons vérifié qu'aucune réaction secondaire n'intervenait au cours de la polymérisation pendant laquelle nous effectuons nos mesures cinétiques. Nous voyons dans le tableau XL que les masses moléculaires moyennes

T A B L E A U XL

Comparaison des masses moléculaires moyennes théoriques et expérimentales dans la polymérisation anionique du sulfure de propylène avec des contre-ions cryptates.

Contre-ion	Θ	$\overline{M}_{th}$	M_n Osmo
Na^+ + [222]	-30°	141.000	130.000
Li^+ + [211]	-30°	180.000	172.000

en nombres mesurées par osmométrie sont très peu différentes des masses moyennes théoriques calculées par la relation $\overline{M}_n = 74 \cdot \frac{[M]}{[C]}$ où [M] et [C] sont les concentrations respectives en monomère et en centres actifs.

γ- Inertie du macrobicycle vis-à-vis du sulfure de propylène

WRAGG[181] a montré que certaines amines tertiaires amorcent la polymérisation du sulfure de propylène. L'utilisation de macrobicycle pouvait nous faire redouter une réaction de polymérisation annexe au cours des mesures cinétiques.

Nous avons réalisé une expérience dans les conditions suivantes:

Volume THF : 65,0 ml

[222] . $1,3\ 10^{-5}$ mole

Sulfure de propylène: $4\ 10^{-2}$ mole

Aucune formation de polymère n'a été observée après abandon de la solution pendant une semaine à la température ordinaire. L'utilisation d'un léger excès de macrobicycle par rapport au cation à complexer n'a de ce fait aucun effet sur la cinétique de polymérisation.

δ- Amorçage du sulfure de propylène par les tétraphénylborures associés aux cations cryptates.

Nous avons vu qu'un moyen très commode de détermination des paramètres cinétiques d'un système paires-d'ions - ions libres est d'effectuer des mesures de vitesse en présence d'un sel à cation commun.

Nous avons été amené à vérifier l'inertie du tétraphénylborure associé à un cation cryptate vis-à-vis de la polymérisation du sulfure de propylène.

Un essai de polymérisation a été réalisé dans les conditions suites:

ϕ_4 BNa : 1,80 10^{-5} mole

[221] : 3,91 10^{-5} mole

THF : 66,0 ml

Sulfure de propylène : $3{,}4.10^{-2}$ mole

En quelques heures, à la température ordinaire, la viscosité de la solution a fortement augmenté et nous avons observé un rendement quantitatif en polymère de masse moléculaire très élevée ($\overline{M}_p \simeq 1.700.000$, $\overline{M}_n$ estimée du même ordre de grandeur, pour une masse moyenne théorique de 142.000). Environ dix pour cent du tétraphénylborure ont amorcé la polymérisation du sulfure de propylène. Ceci était suffisant pour exclure son utilisation comme sel à cation commun au cours de nos mesures cinétiques.

En conclusion, nous voyons que le polysulfure de propylène associé à des cations cryptates se prête parfaitement à des études cinétiques approfondies du fait de la totalité de la complexation, de la stabilité suffisante des centres actifs, et de l'absence de toute réaction secondaire.

b) Effet de la taille du contre-ion sur la vitesse de polymérisation

Nous avons ensuite effectué une série de mesures cinétiques exploratoires, à -30°C dans le THF, de façon à mettre en évidence l'effet des contre-ions cryptates sur la vitesse de polymérisation du sulfure de propylène.

Ces mesures ont été effectuées avec différents cryptates à des concentrations en centres actifs voisines de 2,2 10^{-4} mole.l^{-1}; nous avons

opéré par dilatométrie rapide et les résultats correspondants sont rassemblés dans le tableau XLI

T A B L E A U XLI

VARIATIONS DE LA CONSTANTE DE PROPAGATION k_p EN FONCTION DE LA TAILLE DU CONTRE-ION, DANS LE THF A -30°C.

Contre-ion	C - 10^4 mole.l^{-1}	[M] mole.l^{-1}	[Ligand].10^4 mole.l^{-1}	k_p $l.mole^{-1}sec^{-1}$ $= \frac{V_p}{[M][C]}$
Na^+	2,20	1,170	---	0,067
Cs^+	2,20	---	---	0,32
NBu_4^+	2,21	0,830	---	2,44
Li^+ + 211	2,33	0,804	2,82	4,05
Na^+ + 221	2,48	0,760	2,63	6,76
Na^+ + 222	2,15	0,415	2,94	9,60
Cs^+ + 322	2,13	0,706	2,26	7,04
$Na^+ + 2_o2_o2_s$	2,05	0,739	2,19	6,20
"Ions libres"	---	---	---	4,0

Dans ce tableau, nous avons porté la valeur que nous avons observé par ailleurs pour le cation sodium seul (voir chapitre VII). La valeur de k_p pour le contre-ion césium a été calculée à partir des résultats obtenus à + 15°C dans le THF (Chapitre V) en prenant une énergie d'activation globale de 10 K.cal.$mole^{-1}$, valeur approximative déduite de l'énergie d'activation trouvée dans le cas du cation sodium seul.

La valeur de k_p reportée pour les ions libres correspond à un système hypothétique qui ne serait composé que d'ions libres dont la réactivité à -30° C dans le THF a été déterminée dans le cas du polysulfure de propylène avec le contre-ion sodium (Chapitre VII).

Nous voyons que, pour une même concentration en centres actifs, la vitesse de polymérisation croît lorsque la taille du contre-ion augmente, la réactivité étant maximum pour le cation cryptate $Na^+ + [222]$. La vitesse de polymérisation est multipliée par un facteur 150, lorsqu'on passe du contre-ion sodium seul au contre ion $Na^+ + [222]$.

Nous voyons en outre que pour tous les cations cryptates la vitesse de polymérisation est égale ou supérieure à ce qu'elle serait si le système était composé uniquement d'ions libres. D'après les expériences préliminaires que nous avons réalisées, la seule explication est que la réactivité des paires d'ions à cations cryptés est supérieure à celle des ions libres.

Enfin, pour les cryptates de taille supérieure à $Na^+ + [222]$ c'est-à-dire $Cs^+ + [322]$ et $Na^+ + [2_o2_o2_s]$ la vitesse de polymérisation décroît.

Cette série de résultats est insuffisante pour conclure quant à l'évolution réelle de la réactivité des paires d'ions avec la taille du contre-ion En effet deux facteurs sont susceptibles de varier: d'une part la réactivité des paires d'ions, et d'autre part la constante de dissociation du polymère vivant qui doit normalement croître avec l'augmentation de la distance interionique dans la paire d'ions.

c) Effet de la taille du contre-ion sur la réactivité des paires d'ions

Les résultats précédents n'étant pas suffisamment significatifs pour juger de l'effet de la taille du contre-ion sur la réactivité des paires d'ions, nous avons effectué des mesures cinétiques à des concentrations différentes pour chaque contre-ion cryptate.

Or, nous nous trouvons dans le cas où l'on ne peut pas négliger, d'une part la réactivité des paires d'ions vis-à-vis de celles des ions libres et d'autre part la proportion d'ions libres vis-à-vis de celle des paires d'ions. Par conséquent, la relation qui lie la constante apparente de polymérisation k_p aux réactivités des paires d'ions et des ions libres doit être prise sous la forme : (voir page 14)

$$k_p = k_{\pm} + (k_- - k_{\pm})\ \alpha$$

où α est la fraction d'ions libres, et $k_{\pm}$ et k_- les constantes de propagation relatives aux paires d'ions et aux ions libres.

Pour connaître $k_{\pm}$ et k_-, il suffit de porter les valeurs de k_p mesurées en fonction de α. Mais la connaissance de la fraction d'ions libres α nécessite celle de la constante de dissociation K_D du polymère vivant associé au contre-ion étudié. Ces valeurs de K_D, à - 30° C dans le THF, ont été calcu-

lées dans le chapitre IV à partir des mesures de conductivité effectuée sur le polysulfure de propylène avec le contre-ion cryptate Na^+ + [222]. Cependant ces valeurs sont uniquement valables dans le THF pur; or en début de polymérisation, la constante diélectrique du milieu est fortement modifiée par la présence de sulfure de propylène. Nous avons calculé la constante diélectrique du milieu initial pour chaque expérience et nous en avons déduit une valeur de la constante de dissociation des semences.

Les résultats cinétiques sont rassemblés dans le tableau XLII

T A B L E A U XLII

VARIATIONS DE LA CONSTANTE DE PROPAGATION k_p EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN CENTRES ACTIFS POUR DIFFERENTS CONTRE-IONS, A -30° C DANS LE THF.

N° Expérience	Contre-ion	$C^* \cdot 10^4$ mole.l^{-1}	[ligand].10^4 mole.l^{-1}	[M] mole.l^{-1}	k_p l.mole^{-1}sec^{-1}	α	$K_D \cdot 10^5$
D 93	Li^+ + [211]	5,17	5,68	0,620	4,20	0,20	2,53
D 94		4,50	4,95	0,658	4,30	0,22	2,53
D 95		2,33	3,30	0,594	4,05	0,28	2,53
D 96		0,98	1,12	0,635	3,50	0,40	2,53
D 86	Na^+ + [221]	3,25	3,80	0,565	7,23	0,30	4,04
D 89		2,48	2,63	0,760	6,76	0,34	4,30
D 83		1,28	1,48	0,578	6,25	0,43	4,06
D 55	Na^+ + [222]	2,15	2,94	0,415	9,60	0,37	4,82
D 75		1,53	2,01	0,568	9,08	0,43	5,05
D 72		1,00	1,21	0,616	8,75	0,50	5,13
D 73		0,47	0,91	0,676	7,91	0,64	5,23
D 80	Na^+ + [$2_O2_O2_S$]	2,05	2,19	0,739	6,20	0,41	5,76
D 87		0,60	0,94	0,593	5,23	0,60	5,50
D 79	Cs^+ + [322]	3,27	3,76	0,949	7,15	0,38	7,39
D 78		2,13	2,26	0,706	7,04	0,43	6,86
D 88		1,89	2,06	0,727	6,65	0,50	6,91

Sur les figures 21 et 22 nous avons tracé les variations de la constante apparente de propagation k_p en fonction des valeurs de α calculées pour chaque série d'expériences.

Nous obtenons des droites qui nous permettent de déterminer par extrapolation à l'origine la constante de propagation relative aux paires d'ions $k_\pm$ et par mesure de la pente égale à $k_- - k_\pm$ la constante de propagation relative aux ions libres k_-.

Ces résultats sont indiqués dans le tableau XLIII ainsi que ceux déjà obtenus pour les contre-ions Na^+, Cs^+, et NBu_4^+. La valeur de $k_\pm$ pour le contre-ion césium à -30° a été calculé à partir de la valeur obtenue à +15° C dans le THF (voir Chapitre V) égale à 8,05 $l.mole^{-1}sec^{-1}$ en utilisant une énergie d'activation égale à + 11.K.cal.$mole^{-1}$ qui est celle que nous avons trouvé pour les paires d'ions avec le contre-ion sodium. En outre, les résultats indiqués pour le contre-ion NBu_4^+ sont sensiblement différents de ceux donnés par TERSAC[3]. Ceci provient d'un désaccord sur la valeur de la constante de dissociation des extrêmités actives du polymère. En effet, TERSAC a calculé cette valeur par la formule de FUOSS, à l'aide d'une estimation de la distance interionique a égale à 5,4 Å; de cette façon il a obtenu $K_D = 4.10^{-6}$. En revanche comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, notre étude conductimétrique sur les solutions de semences avec le contre-ion cryptate Na^+ + [222] nous a permis de déterminer une valeur de a égale à 6,5 Å pour la paire d'ions avec le contre-ion NBu_4^+. La valeur de K_D est alors égale à $1,9.10^{-5}$. Elle est sensiblement plus élevée que celle prise par TERSAC.

d) Précision des résultats

Avant d'entamer toute discussion concernant l'interprétation de nos résultats, il nous a paru nécessaire d'évaluer les erreurs commises dans la détermination des constantes de propagation relatives aux paires d'ions et aux ions libres. En effet, les valeurs de $k_\pm$ et k_- que nous trouvons dans le cas des cryptates étant du même ordre de grandeur, il nous faut savoir dans quelle mesure les différences observées sont vraiment significatives? De plus, la relative dispersion des valeurs de k_- déterminées dans chaque série de mesures est peut être la conséquence d'une grande incertitude dans le procédé de détermination.

Les incertitudes proviennent principalement de deux sources: d'une

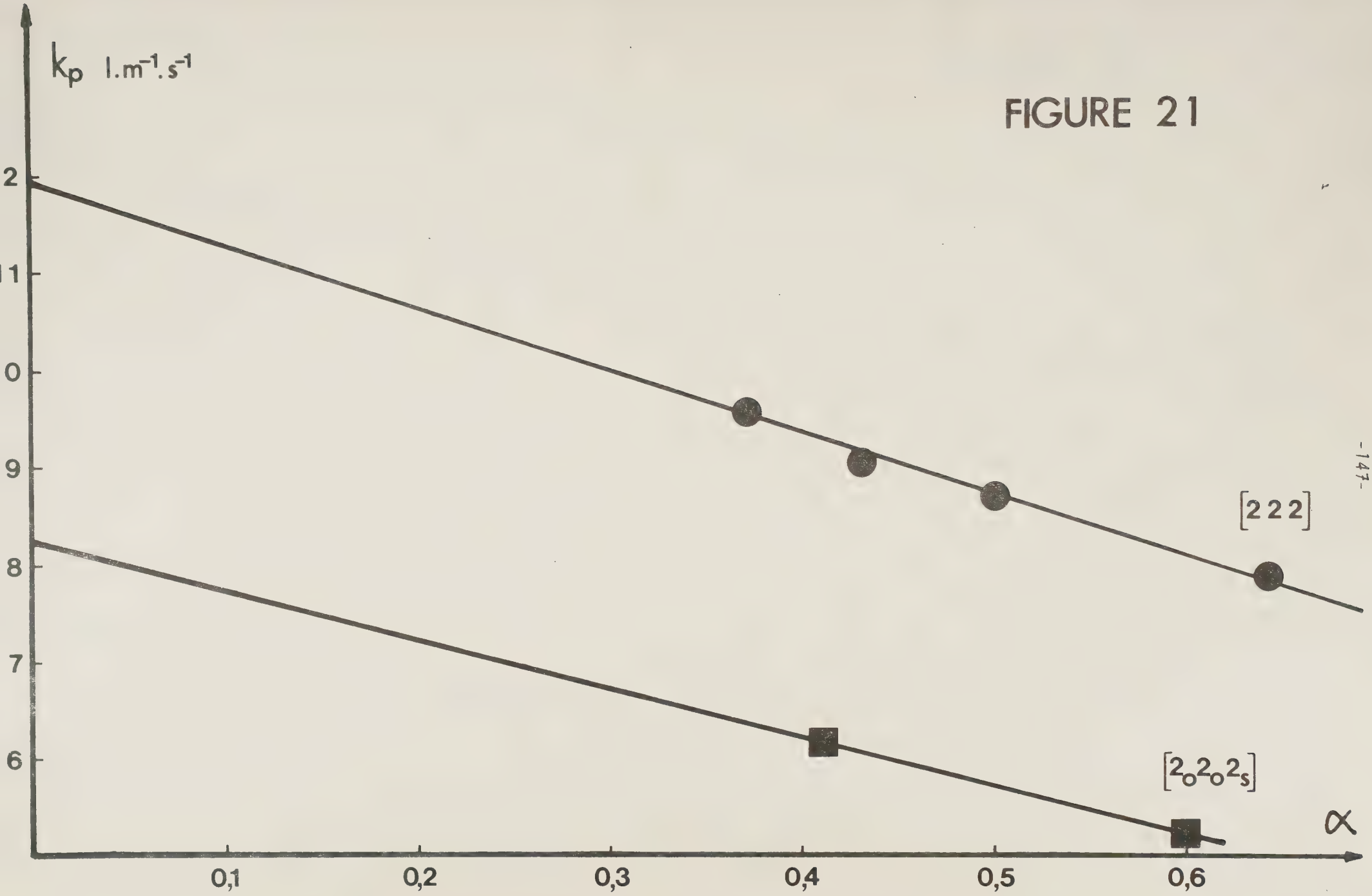
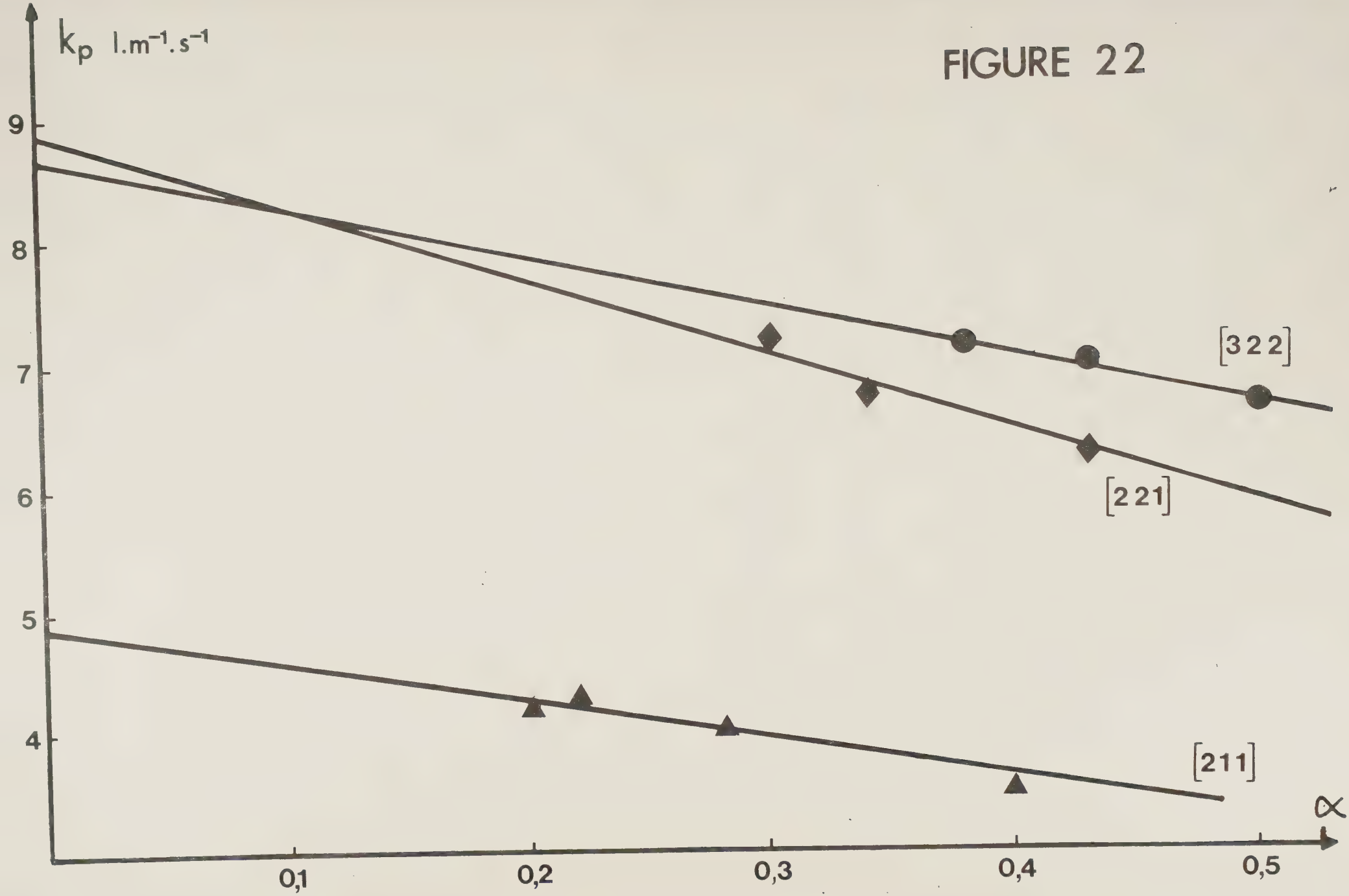


FIGURE 21

FIGURE 22



T A B L E A U XLIII

Variations des constantes de propagation sur les paires d'ions et sur les ions libres en fonction de la taille du contre-ion.

Contre-ion	$10^5 K_D$	a Å	$k_{\pm}$ $l.mole^{-1}sec^{-1}$	k_- $l.mole^{-1}sec^{-1}$
Na^+	0,0054	3,7	0,0025	3,8
Cs^+	—	4,3	0,23	—
NBu_4^+	1,90	6,5	1,7	3,5
Li^+ + [211]	2,53	6,7	4,9	2,8
Na^+ + [221]	3,35	7,0	8,9	3,0
Na^+ + [222]	4,20	7,2	11,9	5,6
Na^+ + [$2_o2_o2_s$]	4,55	7,3	8,3	3,3
Cs^+ + [322]	5,50	7,5	8,7	4,7

part de la mesure cinétique elle-même, y compris toutes les erreurs relatives aux concentrations en centres actifs et en monomère, et d'autre part de la détermination de la fraction d'ions libres α qui provient d'une valeur de constante de dissociation calculée.

L'incertitude des mesures cinétiques par dilatométrie rapide peut être estimée à environ cinq pour cent: cette valeur provient d'une estimation de l'incertitude dans la détermination de la pente de la droite $\log\frac{[M_o]}{[M]} = f(t)$ qui nous permet de calculer la vitesse de polymérisation ($[M_o]$ et $[M]$ étant les concentrations en monomère à l'instant zéro et à l'instant t); elle inclut les erreurs dans la détermination de la concentration en centres actifs.

En ce qui concerne l'incertitude sur K_D, elle est beaucoup plus difficile à chiffrer. Nous l'avons estimée à environ 30%: cette valeur peut sembler raisonnable si l'on tient compte de l'incertitude sur les mesures conductimétriques et sur les paramètres que nous utilisons dans le calcul ultérieur. Cette valeur entraîne une incertitude relative de 10 à 15 pour cent sur les valeurs de α pour des concentrations de l'ordre de 10^{-4}.mole.1^{-1} en centres actifs.

A l'aide de ces chiffres; il est possible d'évaluer rapidement sur un exemple l'incertitude sur les déterminations de $k_\pm$ et k_-.

Sur la figure 23, nous avons reporté les résultats cinétiques obtenus dans le cas du cryptate Na^+ + [222]: les incertitudes sur k_p et sur α se traduisent par des rectangles qui nous permettent de traces deux droites extrêmes. Nous voyons que la valeur de $k_\pm$ peut osciller entre 10,3 et 13,4.1. $mole^{-1}.sec^{-1}$ et que celle de la pente $k_- - k_\pm$ entre 9,4 et 3,2.1.$mole^{-1}.sec^{-1}$ k_- est donc compris entre 4,1 et 7,1 1.$mole^{-1}sec^{-1}$.

L'incertitude relative concernant la détermination de la constante de propagation relative aux paires d'ions est donc assez faible $\left(\frac{\Delta k_\pm}{k_\pm} \simeq 10\%\right)$ tandis que celle relative aux ions libres est beaucoup plus grande $\left(\frac{\Delta k_-}{k_-} \simeq 25\%\right)$

Ces résultats nous montrent que les incertitudes concernant la détermination de $k_\pm$ et k_- sont nettement inférieures aux différences que nous observons dans les réactivités et qu'il est possible de considérer ces écarts comme des valeurs réelles.

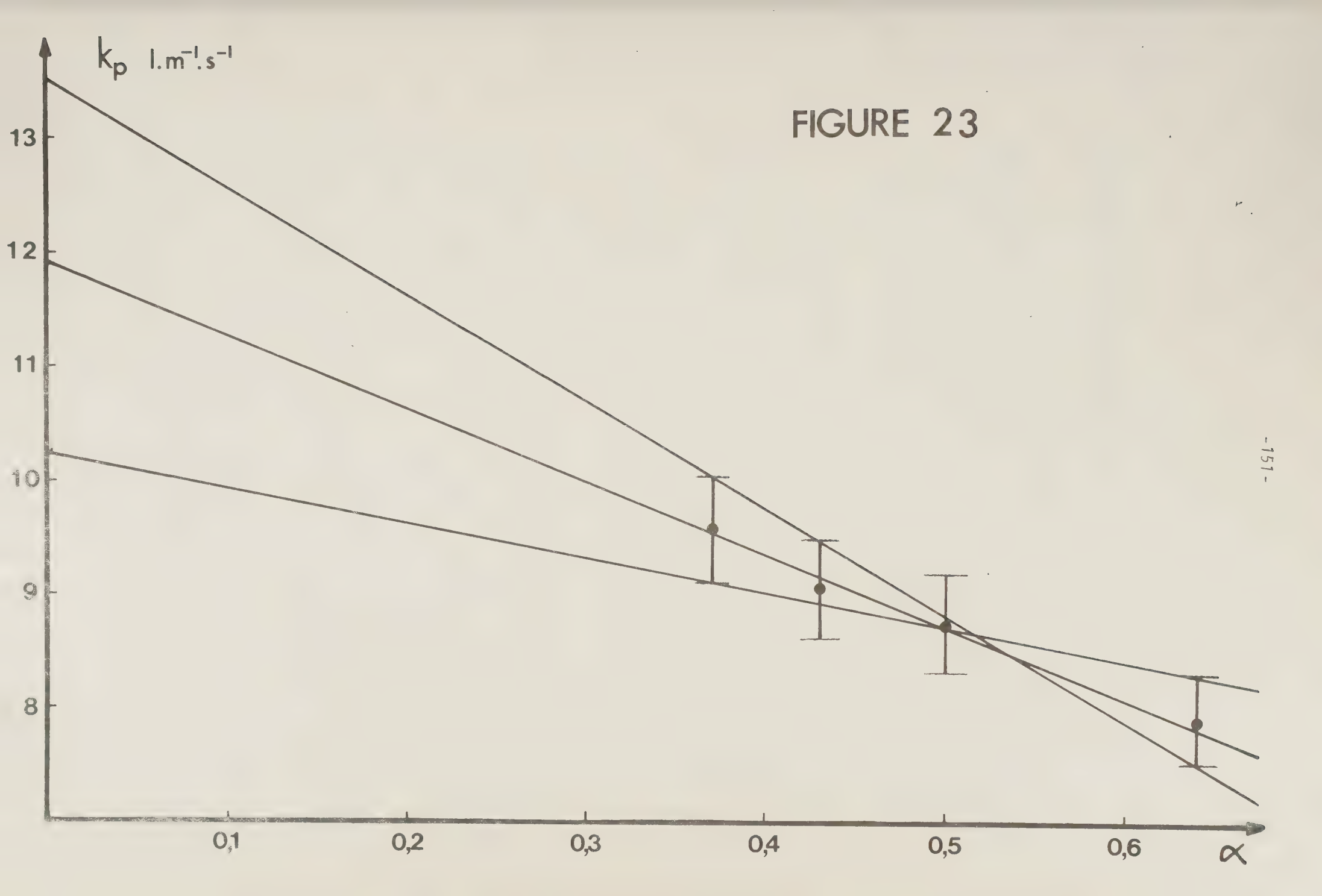


FIGURE 23

III DISCUSSION DES RESULTATS

Nos résultats montrent clairement que la réactivité des paires d'ions croît avec la taille du contre-ion. Des effets analogues ont déjà été observés, en particulier dans le cas de la réaction de ϕ_3 si M (où M = Na, K, Rb ou Cs) avec le diphényl1-1,éthylène $CH_2 = C\phi_2$ dans le THF[182]. De plus, dans ce cas, une relation linéaire a été trouvée lorsqu'on porte log k en fonction de $\frac{1}{2 + R_i^+}$ (où R_i^+ est le rayon ionique du cation).

Dans la figure24, nous avons porté log $k_\pm$ en fonction de $\frac{1}{a}$ où a est la distance interionique que nous avons déterminée pour chaque paire d'ions. Nous voyons que les points sont assez bien alignés pour tous les contre-ions dont la taille est inférieure ou égale à celle du cryptate Na^+ + [222]. Une légère décroîssance peut être observée pour des cations de taille supérieure (Cs^+ +[322] et Na^+ + [$2_o 2_o 2_s$]); malgré la proximité des valeurs, il faut noter que cet effet doit être considéré comme réel car les incertitudes relatives à ces constantes restent inférieures aux écarts observés.

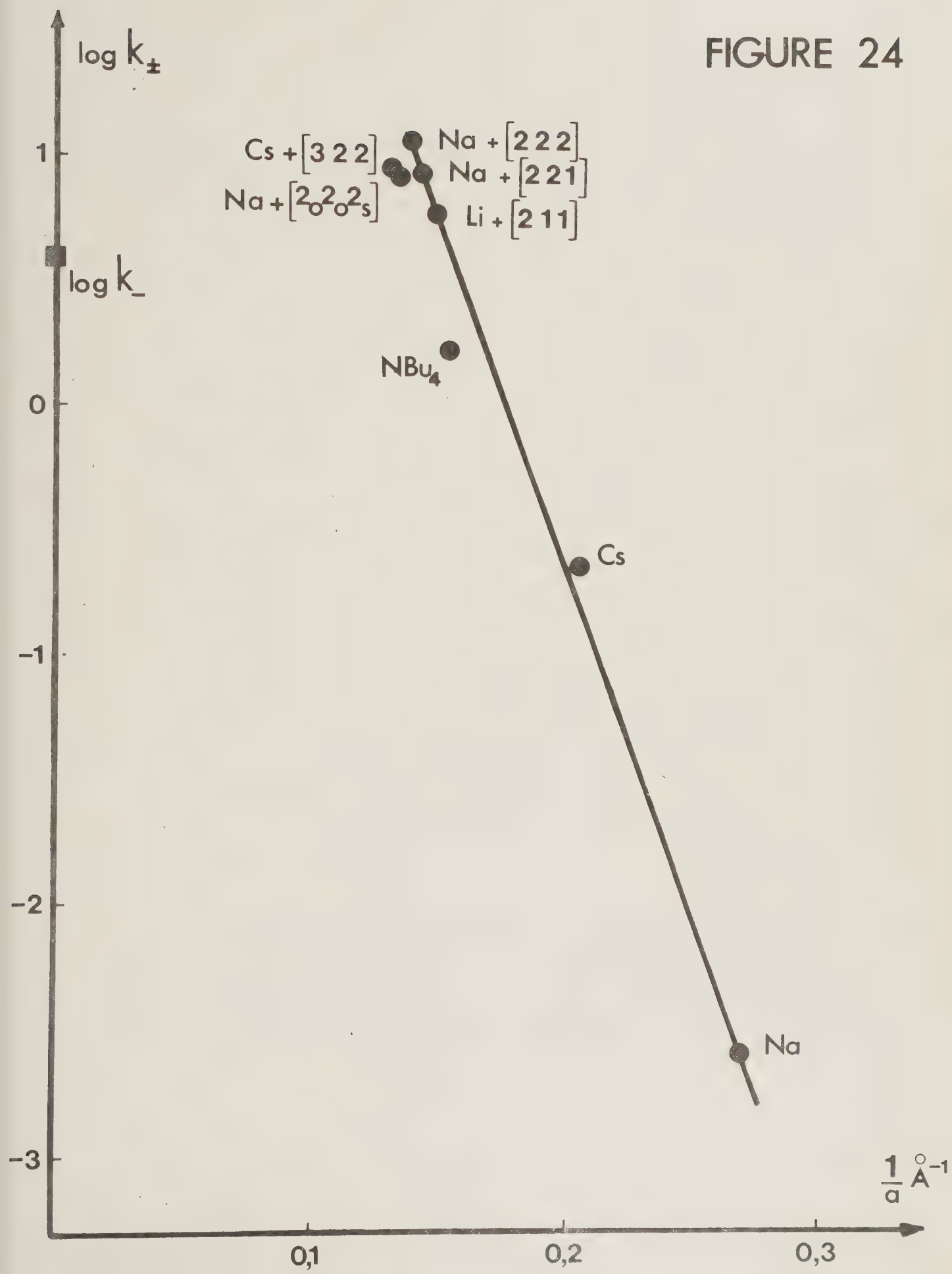
Sur cette même figure, nous avons porté pour a = ∞ une valeur du logarithme de la constante de propagation sur les ions libres: cette valeur de k_- a été prise égale à 4,0.1.mole^{-1}.sec^{-1} qui est la moyenne des valeurs trouvées dans l'étude de chaque contre-ion. Ces différentes valeurs de k_- qui varient de 2,8 à 5,6.1.mole^{-1}.sec^{-1} sont tout à fait compatibles entre elles compte tenu de l'incertitude sur leur détermination.

La valeur de log k_- ainsi portée ne se trouve pas sur la droite log $k_\pm = f(\frac{1}{a})$, ceci probablement à cause du fait que les paires d'ions et les ions libres ne réagissent pas avec le sulfure de propylène avec l'intervention de mécanismes du même type.

Deux hypothèses concernant nos résultats peuvent être avancées:

- la première consisterait à dire que le fort accroîssement de réactivité serait dû à la présence d'un phénomène de solvatation des ions libres par le macrobicycle. Les ions libres solvatés seraient alors plus réactifs

FIGURE 24


log k±
log k_
1
0
-1
-2
-3
Cs + [3 2 2]
Na + [2 2 2]
Na + [2 2 1]
Na + [2o2o2s]
Li + [2 1 1]
NBu4
Cs
Na
1/a Å-1
0,1
0,2
0,3

que ceux dont on a déterminé la réactivité en l'absence d'agent complexant (Na^+ et NBu_4^+). Cette hypothèse est à exclure pour deux raisons principales. D'une part, des mesures cinétiques effectuées en présence d'un très faible excès de macrobicycle (voir Tableau XLII, les expériences D 78-80-88-89-94 ont donné des résultats très voisins de ceux obtenus en présence d'un fort excès. On voit en effet que dans ces expériences, l'excès de macrocycle (de l'ordre de 10%) est très inférieur à la fraction d'ions libres (jusqu'à 50%). D'autre part, les résultats cinétiques conduisent à des constantes de propagation sur les ions libres qui ne sont pas différentes de celles obtenues dans l'étude de systèmes polysulfure avec les contre-ions sodium et tétrabutylammonium.

- La deuxième est que les paires d'ions et les ions libres n'ont pas du tout le même comportement vis-à-vis du monomère. Les ions libres réagiraient par l'intermédiaire d'un mécanisme faisant intervenir une interaction du type ion-dipole et les paires d'ions par l'intermédiaire d'interaction du type dipole-dipole. SZWARC[37] a d'ailleurs mentionné qu'une paire d'ions pourrait être plus réactive qu'un ion libre dans le cas où un mécanisme dit "PUSH-PULL" interviendrait. Dans ce type de mécanisme le monomère serait polarisé simultanément par l'extrémité négative du polymère et par le cation. Cette éventualité est d'autant plus plausible, dans le cadre de notre étude, que la liaison CH_2-S de la molécule de sulfure de propylène est fortement polarisable. De plus, dans un tel schéma, il peut sembler raisonnable de penser qu'il existe une taille de la paire d'ions pour laquelle la réactivité serait maximum .

Une mise au point sur les réactions de type SN_2 a été récemment publiée par BRAM[183]. En particulier le problème des facteurs influençant la réactivité des paires d'ions au cours de ces réactions y est examiné. Il ressort que le nombre de paramètres qui exercent une influence sur la réactivité est très grande et qu'aucune relation quantitative n'a été mise en évidence.

Lors d'une réaction de type SN_2, l'interaction anion-électrophile se développe au détriment des interactions spécifiques anion-cation au sein de la paire d'ions et la perte d'énergie n'est généralement pas compensée par l'apparition des interactions cation-groupe partant de l'électrophile[184].

D'autres auteurs[185] pensent que la cation a pour effet de s'opposer à l'établissement de la colinéarité nucléophile-carbone-groupe partant. Le cation serait alors un obstacle au bon déroulement de la réaction. Des contraintes supplémentaires d'ordre stérique ou géométrique pourraient intervenir[186, 187] et la taille importante du cation pourrait être un facteur défavorable[188].

Or, nos résultats montrent des effets qui peuvent sembler en contradiction avec les interprétations précédentes: on peut penser qu'il existerait une compétition entre facteurs favorables et défavorables du type cité ci-dessus. Ces derniers deviendraient prépondérants au-delà d'une certaine taille du cation.

Nous avons tenté de mettre en évidence un tel comportement en calculant l'énergie potentielle d'un ensemble de charges correspondant au système que nous avons étudié.

Le modèle que nous avons choisi est composé d'une part de la liaison CH_2-S du sulfure de propylène et d'autre part de l'anion thiolate libre ou associé à son contre-ion.

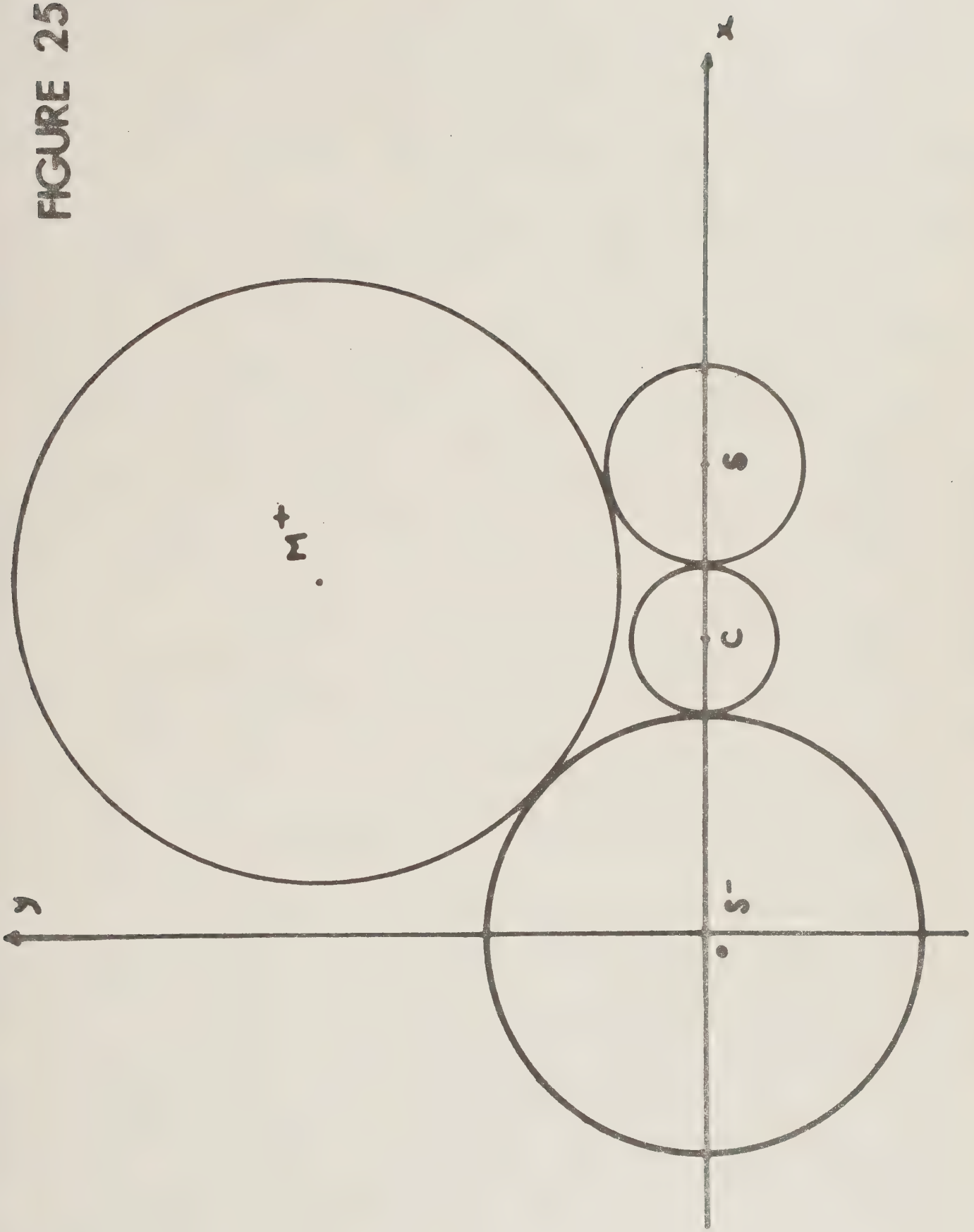
Le schéma liaison-paire d'ions est représenté sur la figure 25.

Dans un premier temps, nous avons supposé que les différents atomes étaient coplanaires et que l'attaque de l'anion se faisait suivant l'axe de la laison CH_2-S.

La longueur de la liaison CH_2-S du sulfure de propylène est connue[189] et nous avons pris pour rayon de l'anion thiolate la valeur que nous avons trouvée au cours de notre étude conductimétrique ($a^- = 2,8$ Å) (voir page 97). Cette valeur peut être contestée car elle semble anormalement élevée si on la compare à la taille de l'atome de soufre ($R_a = 1,04$ Å).

Puis nous avons déterminé le lieu des centres des cations associés dans la paire d'ions de façon que l'énergie potentielle soit minimum. Le cation est alors situé au-dessus du système composé par les trois atomes (S^-, C et S) et le plus près possible de ceux-ci.

FIGURE 25



L'énergie potentielle du système représenté figure 25 est:

$$Ep. = \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2}} + \frac{\delta c}{\sqrt{y^2 + (x - R_- = R_c)^2}} - \frac{\delta s}{\sqrt{y^2 + (x - R_- - 2\,R_c - R_s)^2}}$$

dans laquelle il n'est pas tenu compte des termes résultant des interactions entre S^-, C et S. L'énergie potentielle du système composé uniquement de l'ion libre et de la liaison CH_2 - S est donc prise égale à zéro.

Au niveau de l'estimation des valeurs des charges portées par les atomes de carbone et de soufre de la liaison CH_2 - S nous nous sommes heurtés à quelques difficultés. Nous avions pensé que les densités de charge δ^+ et le soufre une charge δ'^- peu différente de la précédente. Nous ne disposons à l'heure actuelle d'aucune donnée sérieuse concernant les répartitions de charge dans la molécule de sulfure de propylène. Un calcul théorique effectué par ROMMER[190] a fait apparaître que ces charges seraient peu différentes et pas obligatoirement de signe opposé.

Néanmoins, nous avons continué notre calcul en prenant arbitrairement $[\delta^+] = [\delta^-] = 0{,}2$ électron et des charges égales à -1 et +1 pour l'anion et le cation de la paire d'ions. Toutes ces charges étant supposées localisées au centre de l'atome ou de l'ion correspondant.

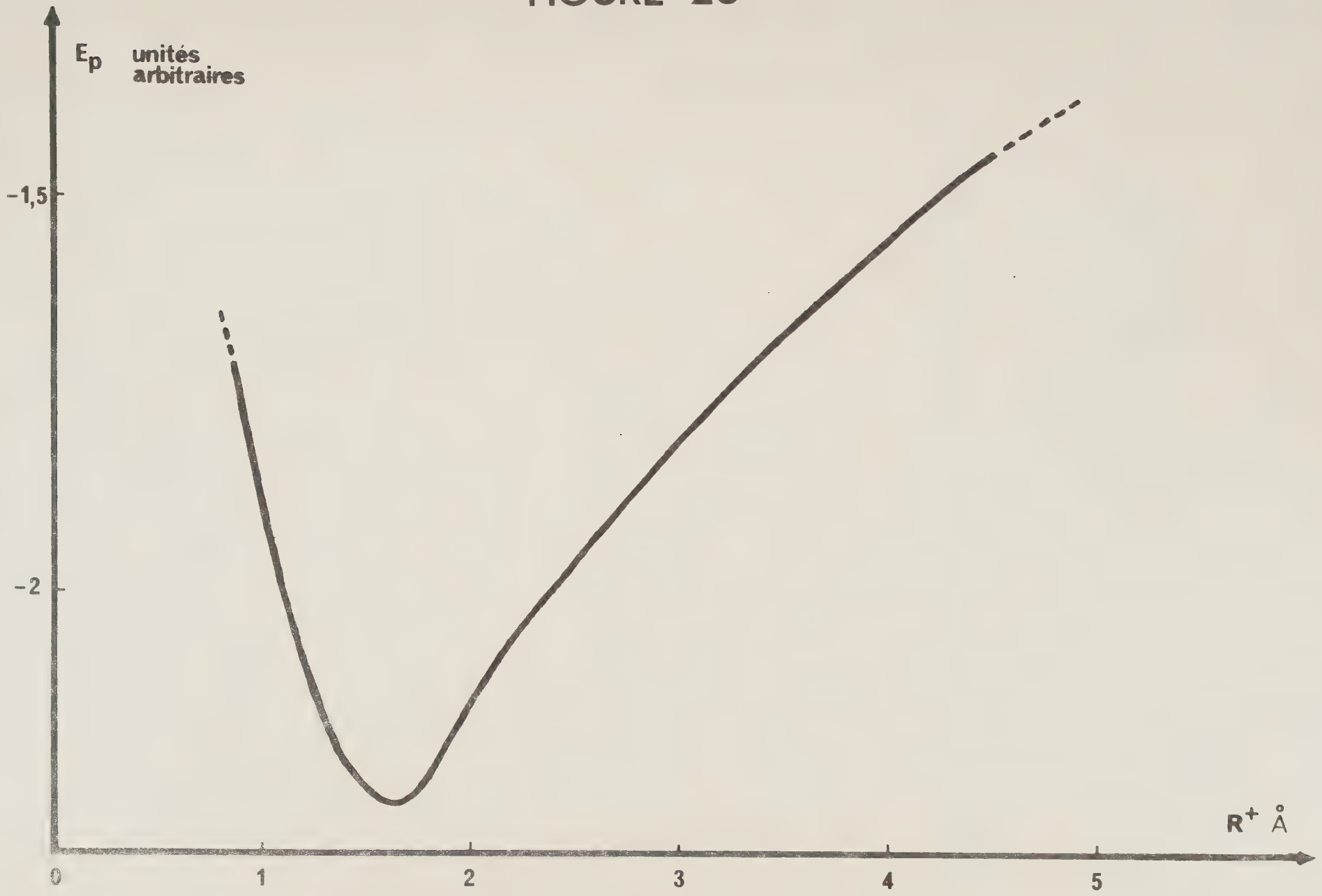
Dans ces conditions, les variations d'énergie potentielle en fonction de la taille du cation sont représentées par la figure 26. Nous voyons que l'énergie potentielle du système est minimum pour une taille du cation de l'ordre de 2 Å.

Ce résultat semble très encourageant du fait que nous n'avons pas tenu compte de la polarisabilité des atomes de carbone et de soufre de la liaison, ni de celle des ions composant la paire d'ions.

Or, il est probable que les effets de polarisation modifieront les résultats dans le sens où nous l'espérons, c'est-à-dire en faisant apparaître un minimum d'énergie potentielle pour une taille plus importante du cation (l'augmentation de $[\delta]$ a cette conséquence).

De plus, il est nécessaire de faire intervenir le rôle du solvant car celui-ci, le THF, peut modifier l'allure de nos résultats de façon appréciable.

FIGURE 26



L'énergie potentielle correspondant au système ion libre - liaison CH_2 - S du monomère est égale à zéro dans les conditions où nous avons effectué notre calcul. Cette valeur est très supérieure à celle que nous devrions obtenir, car on sait que la réactivité de l'ion libre est sensiblement égale à celle d'une paire d'ions dont le cation a un rayon de 4,3 Å (Li^+ + [211] (voir figure 24).

Cette différence est probablement due au grand nombre de simplifications que nous avons introduites dans notre système.

C H A P I T R E V I I

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA REACTIVITE DES PAIRES D'IONS ET DES IONS LIBRES

I BIBLIOGRAPHIE

L'effet de la température sur la réactivité des différentes espèces ioniques a été très étudiée dans le cas de la polymérisation anionique du styrolène dans les éthers.

L'énergie d'activation E_p selon ARRHENIUS est donnée par la relation:

$$k_p = A_p \, e^{-\frac{E}{RT}}$$

A_p est le facteur de fréquence et k_p la constante de vitesse correspondante.

Les énergies d'activation et les facteurs de fréquence correspondants ont été déterminés pour différents contre-ions dans le dioxanne [12,13], l'oxepanne [14], le THP [15,19], le méthyle-3 THF [160], le THF [37], le DME [10,11] et le HMPT [17].

Plusieurs mises au point ont été publiées [37] mais plus récemment SCHULZ et coll. [160] ont analysé le problème plus en détail.

Sur la figure 27, nous avons reporté les relations d'ARRHENIUS obtenues en portant le logarithme des constantes de propagation sur les paires d'ions en fonction de l'inverse de la température, dans divers solvants.

Dans le DOX, l'oxepanne et le THP pour des températures supérieures à 0° C, l'énergie d'activation est constante. Mais dans ces deux derniers

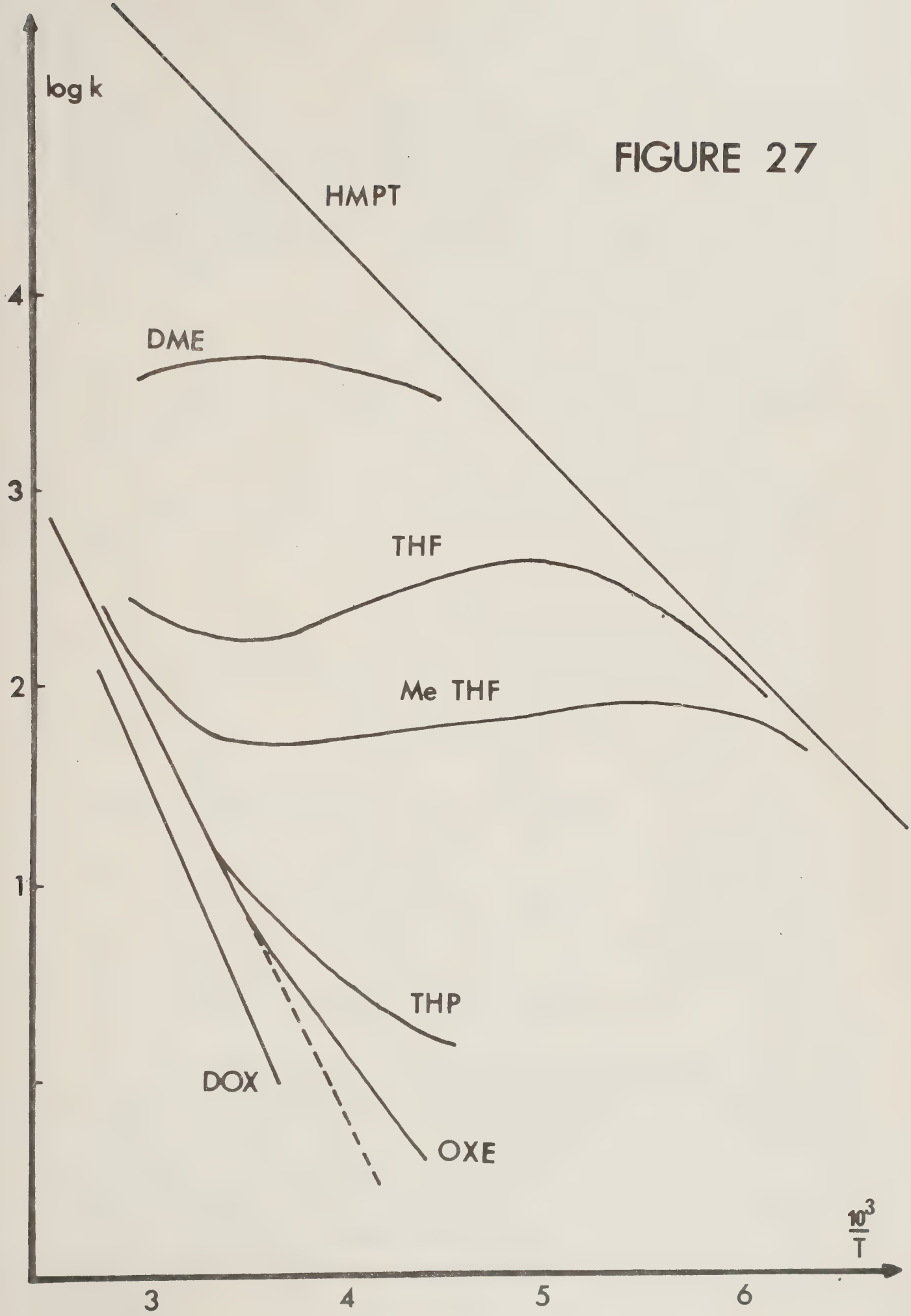


FIGURE 27

solvants, l'apparition de paires d'ions non intimes à basse température modifie la valeur de $E_{\pm}$. L'énergie d'activation est alors "apparente" et varie suivant les proportions des deux types de paires d'ions. Si la fraction de paires d'ions non intimes est faible et si la contribution des paires d'ions intimes peut être négligée, l'énergie d'activation apparente peut se mettre sous la forme:

$$E_{app.} = E_{\overline{\oplus}} + \frac{\Delta H}{1 - K_{cs}}$$

où $E_{\overline{\oplus}}$ est l'énergie d'activation sur les paires d'ions non intimes et ΔH et K_{cs} la variation d'enthalpie et la constante de l'équilibre entre les deux types de paires d'ions.

Dans le méthyl-3 THF, le THF et le DME, l'énergie d'activation n'est jamais constante. En particulier, elle passe par un maximum pour lequel on a:

$$E_{\overline{\oplus}} = - \frac{\Delta H_{cs}}{1 - K_{cs}}$$

Par ailleurs si l'on modifie la relation (2) (page 12) à l'aide de la relation (3) la constante $k_{\pm app.}$ devient:

$$k_{\pm app.} = \frac{k_{\pm} + k_{\overline{\oplus}} K_{cs}}{1 + K_{cs}}$$

chacune des constantes peut se mettre sous la forme:

$$\log k_{\pm} = \log A_{\pm} - \frac{E_{\pm}}{RT}$$

$$\log k_{\overline{\oplus}} = \log A_{\overline{\oplus}} - \frac{E_{\overline{\oplus}}}{RT}$$

$$\log K_{cs} = \frac{\Delta H_{cs}}{RT} + \frac{\Delta H_{cs}}{R}$$

En déterminant les différents paramètres précédents il est possible de calculer les constantes de propagation relatives aux deux types de paires d'ions. Sur la figure 28 nous avons reporté des droites d'ARRHENIUS pour les paires d'ions intimes et non intimes dans le cas du contre-ion sodium dans le THP, le Me-3 THF, le THF et le DME. Dans ces différents solvants les paires d'ions de même nature ont sensiblement la même énergie d'activation et les facteurs de fréquence sont peu différents. L'énergie d'activation

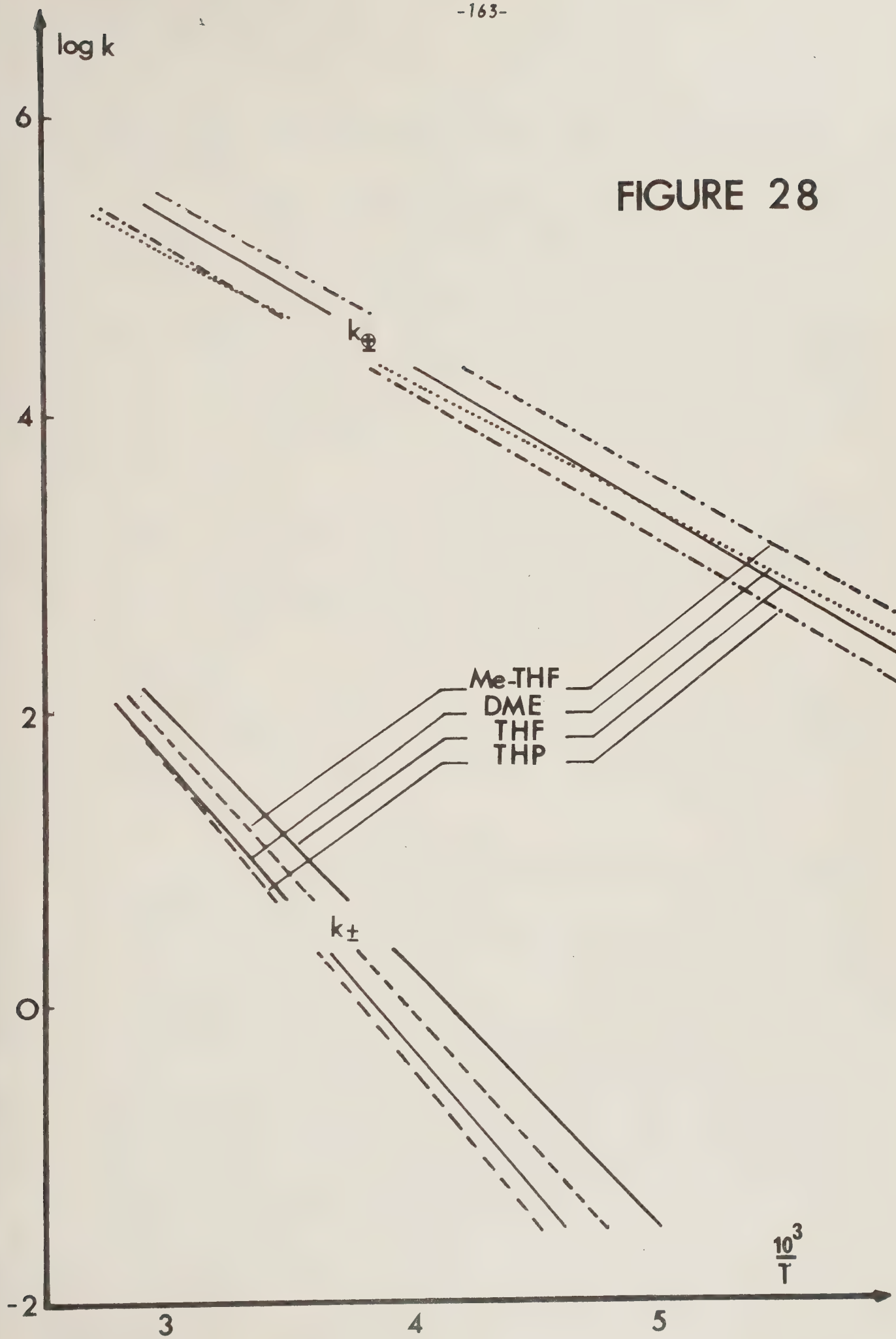


FIGURE 28

sur les paires d'ions non intimes est plus faible que pour les paires d'ions intimes.

En effet, la valeur de E_a pour les paires d'ions non intimes est en moyenne de l'ordre de 4,5 KCal.mole^{-1} alors que celle pour $E_{\pm c}$ est comprise entre 9 et 10 KCal.mole^{-1}.

D'autre part pour un même cation le logarithme du facteur de fréquence augmente lorsque la polarité du solvant diminue pour les paires d'ions intimes alors que la tendance est inverse pour les paires d'ions non intimes. Cependant, les écarts sont faibles et de ce fait peu significatifs.

En ce qui concerne les ions libres, l'énergie d'activation est égale à 4,0 KCal.mole^{-1} et le logarithme du facteur de fréquence est de l'ordre de 8.

Il semble donc que l'énergie d'activation relative aux paires d'ions non intimes soit proche de celle trouvée pour les ions libres dans le cas du styrolène. Par contre le facteur de fréquence est du même ordre de grandeur quelle que soit l'espèce ionique considérée (log A = 8).

II RESULTATS

Nous avons étudié l'influence de la température sur la réactivité des ions libres et des paires d'ions dans le cas des contre-ions sodium et cryptate Na^+ + [222] dans le THF.

A) Cas du contre-ion sodium

Les mesures cinétiques sur des semences avec le contre-ion sodium ont été faites à l'occasion d'une thèse de 3° cycle précédente [191].

Nous n'en rappellerons que les résultats essentiels.

Les mesures de vitesse ont été effectuées par dilatométrie lente, à des températures comprises entre - 40° C et 0° C, en présence et en l'absence de tétraphénylborure de sodium agissant comme sel à cation commun.

Des mesures conductimétriques, effectuées par BOILEAU [5], ont montré que les constantes de dissociation du polymère vivant associé au contre-ion sodium sont très faibles dans le THF. D'autre part, nous savons que la réactivité des paires d'ions est beaucoup plus faible que celle des ions libres [5]. Dans ces conditions, les relations qui expriment la constante de propagation k_p mesurée sont:

. *en l'absence de sel*

$$k_p = k_{\pm} + k_- \left(\frac{K_D}{[C^*]} \right)^{1/2}$$

. *en présence de sel*

$$k_p = k_{\pm} + k_- \frac{K_D}{[Na^+]}$$

Nous avons porté sur la figure 29 la variation de k_p en fonction de l'inverse de la racine carré en centres actifs pour les mesures faites en l'absence de tétraphénylborure de sodium et sur la figure 30 la variation de k_p en fonction de l'inverse de la concentration totale en ions libres $[Na^+]$ pour les mesures faites en présence de sel, à différentes températures.

Dans chacun des cas, l'ordonnée à l'origine est égale à la constante de propagation sur les paires d'ions $k_{\pm}$. La combinaison des deux pentes égales d'une part à $k_- \cdot K_D^{1/2}$ et d'autre part à $k_- \cdot K_D$ permet de calculer la constante de propagation sur les ions libres k_- et la constante de dissociation du polymère vivant K_D.

Dans le tableau XLIV, nous avons rassemblé les valeurs de $k_{\pm}$, k_- et K_D ainsi obtenues à différentes températures. Les valeurs des constantes de dissociation déterminées par conductimétrie et recalculées en tenant compte de la constante diélectrique du milieu initial ont été également reportées.

Nous avons porté sur la figure 31 les variations de $\log k_{\pm}$ et de $\log k_-$ en fonction de l'inverse de la température.

La pente de chacune des droites observées nous permet de calculer les valeurs des énergies d'activation correspondantes E et les ordonnées à l'origine sont égales à $\log A$.

Les résultats sont portés dans le tableau XLV

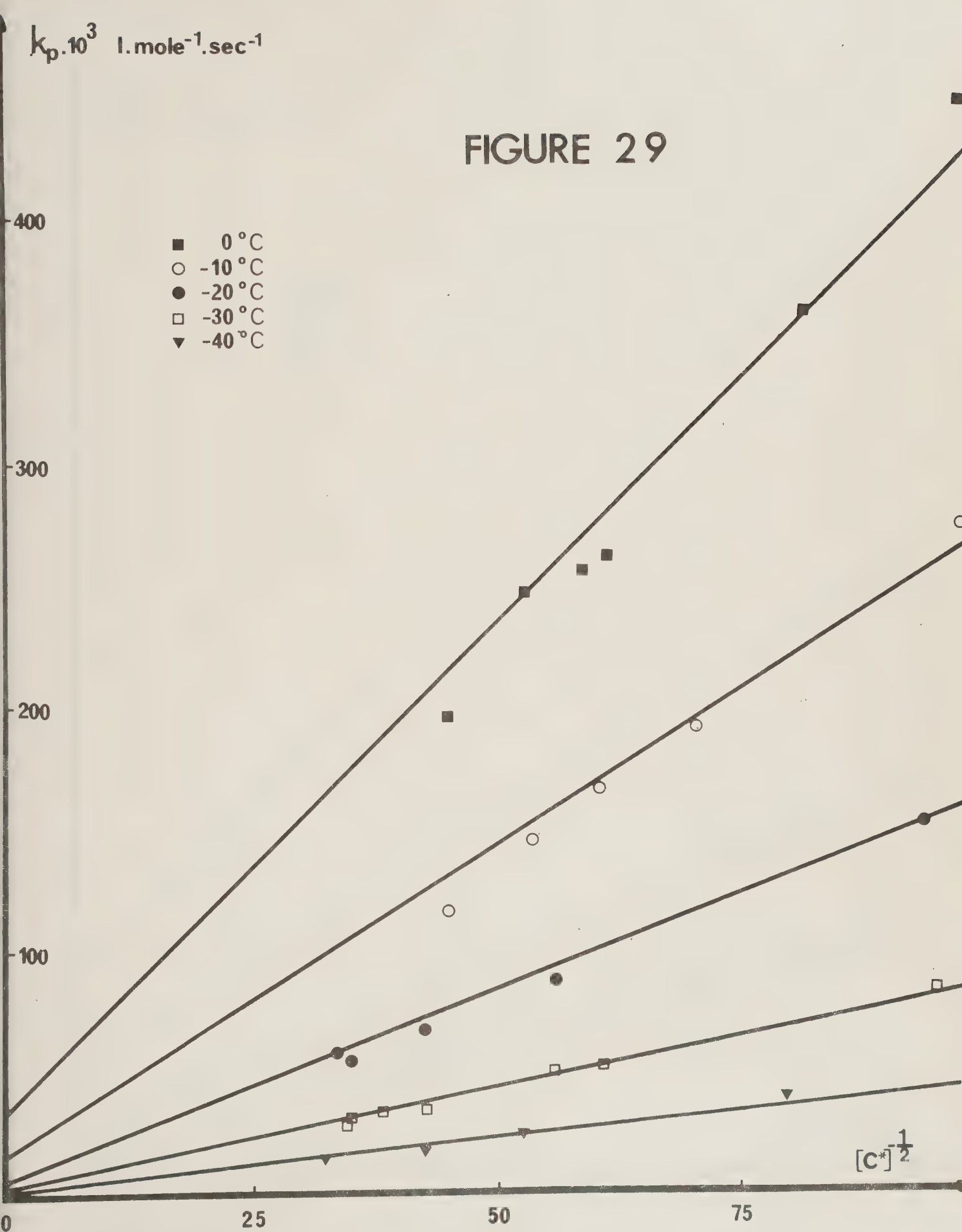
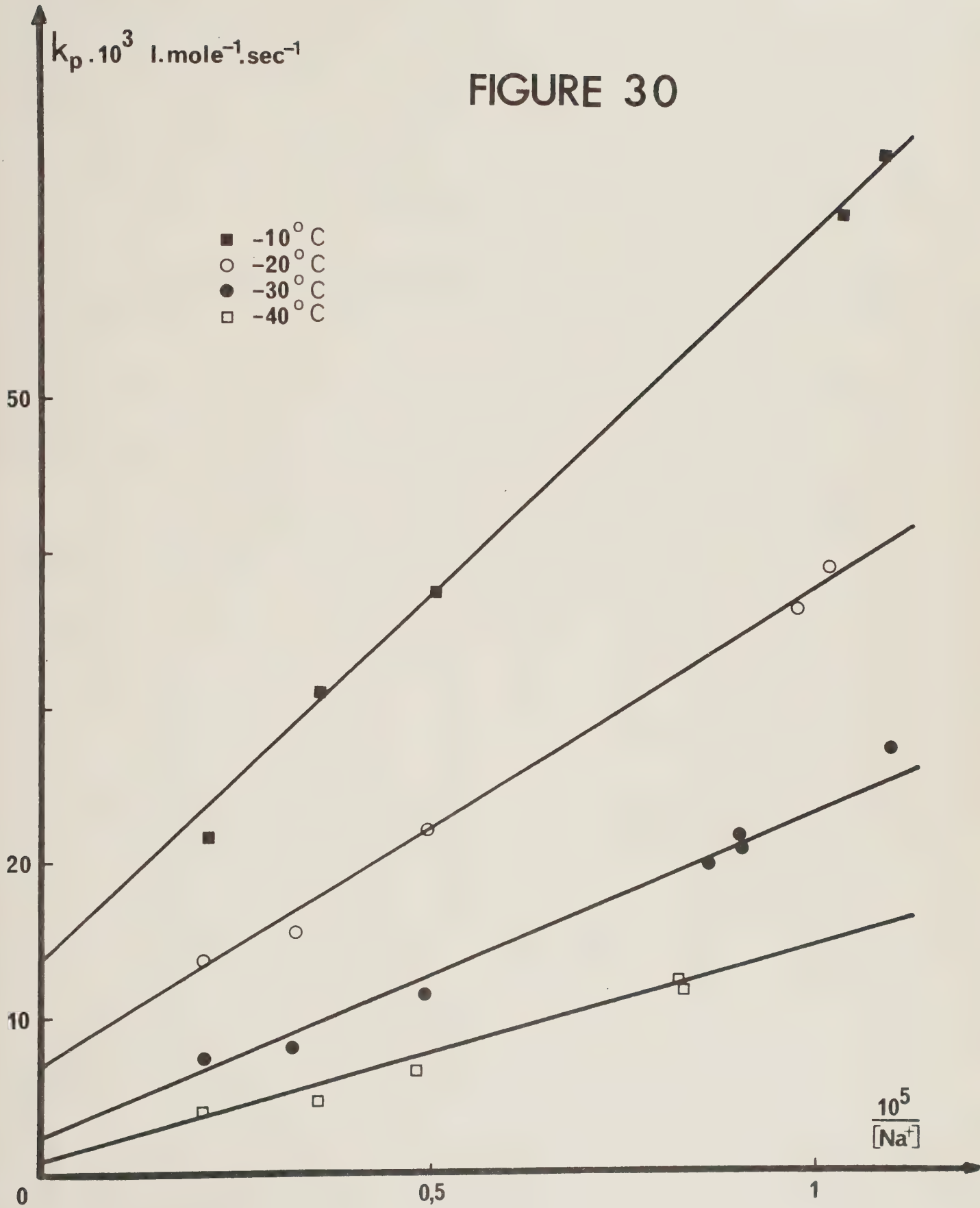

$k_p.10^3$ l.mole^{-1}.sec^{-1}
400
300
200
100
0
25
50
75
0 °C
-10 °C
-20 °C
-30 °C
-40 °C
$[C^*]^{-\frac{1}{2}}$

FIGURE 29

FIGURE 30



T A B L E A U XLIV

Variations des constantes de propagation sur les paires d'ions et sur les ions libres dans le cas du contre-ion sodium en fonction de la température, dans le THF

T°C	$k_{\pm} \cdot 10^3$ $l.mole^{-1}sec^{-1}$	$K_D \cdot 10^8$ (1)	$K_D \cdot 10^8$ (11)	k_- $l.mole^{-1}sec^{-1}$ (1)	k_- $l.mole^{-1}sec^{-1}$ (11)
- 40	1,0	7,1	8,0	1,7	1,5
- 30	2,5	4,7	5,4	4,0	3,8
- 20	6,7	2,8	4,0	9,0	7,4
- 10	14	1,7	2,9	20,4	16
0	32	1,1	-	38,6	-

T A B L E A U XLV

Paramètres d'Arrhénius pour les ions libres et les paires d'ions dans le cas du contre-ion Na^+ et dans le cas du contre-ion Na^+ + [222], dans le THF

Nature des espèces ioniques	E k.cal.mole^{-1}	log A
Ions libres $\sim\sim S^-$	9,5	9
Paires d'ions $\sim\sim S^-$, Na^+	11	7,3
Paires d'ions $\sim\sim S^-$, Na^+ + [222]	8	7,7

FIGURE 31

B) Cas du contre-ion cryptate Na^+ + [222]

Nous avons effectué à diverses températures comprises entre - 60° et - 10° C des mesures dilatométriques dans le but de déterminer la constante de propagation sur les paires d'ions.

Pour chaque expérience nous avons supposé que la valeur de k_- était la même que celle mesurée dans le cas du contre-ion sodium seul, et les constantes de dissociation ont été prises égales à celles mesurées par conductimétrie.

Nous avons donc calculé $k_{\pm}$ par la relation

$$k_{\pm} = \frac{k_p - k_- \alpha}{1 - \alpha}$$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau XLVI.

Sur la figure 31 , nous avons porté $\log k_{\pm}$ en fonction de l'inverse de la température. La pente de la droite nous permet de calculer l'energie d'activation relative aux paire d'ions cryptates Na^+ + [222] et l'ordonnée à l'origine donne le facteur de fréquence correspondant.

Les valeurs trouvées sont :

$$E_{\pm} \simeq 8 \text{ K.Cal.mole}^{-1}$$

$$\log_{\pm} A = 7,7$$

III DISCUSSION

L'énergie d'activation relative aux paires d'ions cryptate Na^+ + [222] ayant été mesurée à l'aide d'un nombre restreint d'expériences, nous avons vu qu'il était nécessaire de calculer les constantes de propagation relatives aux paires d'ions pour chaque expérience.

L'incertitude risquant d'être très forte, il était nécessaire de connaître dans quelle mesure la valeur de l'énergie d'activation ainsi calculée est significative.

La relation utilisée: $k_{\pm} = \frac{k_p - k_- \alpha}{1 - \alpha}$

nous permet de calculer l'incertitude sur $k_{\pm}$ d'après:

T A B L E A U XLVI

Variations de la constante de propagation sur les paires d'ions dans le cas du contre-ion cryptate Na^+ + [222] dans le THF en fonction de la température.

n° exp.	T° C	C^*. 10^{-4} mole.l^{-1}	[M] mole.l^{-1}	$\frac{V_p}{[M]}$. 10^3 sec^{-1}	k_p $l.mole^{-1}sec^{-1}$	$k_\pm$ $l.mole^{-1}sec^{-1}$
D 100	- 60	2,15	0,723	0,26	1,22	2,1
D 101	- 50	2,43	0,652	0,47	1,95	3,5
D 97	- 40	2,59	0,695	0,84	3,23	6,0
-	-30	-	-	-	-	11,9
D 98	-20	2,53	0,644	3,75	14,6	18
D 99	- 10	0,92	0,630	2,6	28,2	35

$$\frac{\Delta k_{\pm}}{k_{\pm}} = \frac{\Delta k_p + \alpha \Delta k_- + (k_p + k_-) \Delta\alpha}{k_p - k_-\alpha}$$

en prenant les valeurs de k_p, k_- et α à - 30° C et en considérant que:

. *l'incertitude relative sur la mesure de k_p est égale à 10%*

. *l'incertitude relative à la constante de propagation sur les ions libres est égale à 25%* (voir page 150)

. *l'incertitude sur la fraction d'ions libres est égale à 10%*

On trouve:

$$\frac{\Delta k_{\pm}}{k_{\pm}} \simeq 20\%.$$

L'incertitude sur $\text{Ln } k_{\pm}$ est donc de l'ordre de 0,2 soit moins de 0,1 sur $\log k_{\pm}$.

Graphiquement il est facile de déduire que l'incertitude sur l'énergie d'activation est environ de 1 $K_{cal}.mole^{-1}$.

En revanche, la détermination des facteurs de fréquence se faisant par extrapolation sur un domaine de température très large, l'incertitude sur A est très importante et la valeur indiquée ne doit être prise qu comme un ordre d'idée.

Néanmoins, il ressort que les énergies d'activation dans les trois cas sont sensiblement du même ordre: on peut seulement considérer que l'énergie d'activation sur les paires d'ions cryptate Na^+ + [222] est plus proche de celle relative aux ions libres que de celle sur les paires d'ions non complexées. (voir tableau XLV).

La principale raison des différences de réactivité observées est que les facteurs de fréquence ont des valeurs très différentes.

Nous avons calculé les variations d'entropie d'activation à partir de la relation:

$$\Delta S^{\neq} = 2,3 \log A - 2,3 R \log T - R (1,986 + 2,3 \log \frac{k}{h})$$

où k est la constante de BOLTZMANN et h la constante de PLANCK.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau XLVII.

T A B L E A U XLVII

VARIATIONS D'ENTROPIE D'ACTIVATION POUR DES PAIRES D'IONS ET LES IONS ET LES IONS LIBRES DANS LE THF à - 30° C.

Nature des espèces ioniques	$\Delta S^{\neq}$ u.e
Paires d'ions $\sim\!\!\sim S^-$, Na^+	- 27
Paires d'ions $\sim\!\!\sim S^-$, Na^+ + [222]	- 25
Ions libres $\sim\!\!\sim S^-$	- 18

Les résultats font ressortir que si la variation d'entropie a sensiblement la même valeur lorsque l'on considère deux types de paires d'ions différents, elle est sensiblement divisée par deux pour les ions libres.

Cette observation renforce l'hypothèse que nous avons émise au chapitre précédent qui consiste à supposer des mécanismes très différents suivant que l'on considère les paires d'ions et les ions libres.

La différence de réactivité semble donc en ce qui concerne la polymérisation anionique, beaucoup plus liée au facteur entropique qu'au terme énergétique.

C O N C L U S I O N S

L'étude de la cinétique de la polymérisation anionique du sulfure de propylène a été effectuée en faisant varier divers facteurs: solvants, contre-ions et température.

Dans chacun des cas, la nature des espèces ioniques responsables de la réaction de propagation ainsi que leurs proportions relatives ont été déterminées grâce à des études conductimétriques de solutions de tétraphénylborures et de polysulfure de propylène "vivant" associés à divers contre-ions. Ces études ont permis de connaître les constantes de dissociation de ces électrolytes, les rayons de STOKES des cations alcalins cryptés, les paramètres de distance interioniques dans les paires d'ions ainsi que les grandeurs thermodynamiques de la dissociation.

Dans les conditions de concentrations en centres actifs utilisées dans l'étude cinétique (5.10^{-4} à 5.10^{-5} mole.l^{-1}), les extrêmités actives thiolate du polysulfure de propylène sont uniquement constituées par des paires d'ions intimes en équilibre avec des ions libres, dans le cas des contre-ions alcalins. En présence de composés macrohétérobicycliques, la complexation des cations alcalins est totale et les centres actifs sont composés de paires d'ions à cations cryptés en équilibre avec des ions libres.

Nous avons déterminé les constantes de propagation relatives à ces différentes espèces ioniques en effectuant des mesures cinétiques par dilatométrie.

Nous pouvons dégager les conclusions suivantes à partir de nos résultats:

La réactivité des ions libres semble devoir rester constante quelle que soit la nature du solvant éthéré. Un tel comportement a été observé dans le cas de la polymérisation anionique du styrolène et de l'α-méthylstyrolène.

La réactivité des paires d'ions augmente avec la constante diélectrique du milieu. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que, dans l'état de transition, la séparation des charges est facilitée par une augmentation de la constante diélectrique. Ce résultat est en parfait accord avec ceux constatés pour d'autres systèmes et montre que si un tel comportement n'est pas observé, les espèces ioniques sont de type différent (solvatées, associées.....)

D'autre part, la réactivité des paires d'ions thiolate augmente avec la taille du contre-ion associé dans le THF. Nous avons montré que $\log k_{\pm}$ varie linéairement avec l'inverse de la distance interionique a dans la paire d'ions. De plus, au delà d'une certaine taille du contre-ion ($R_s^+ \simeq 4,3$Å) la réactivité des paires d'ions est supérieure à celle des ions libres puis semble devoir décroître au delà d'une valeur de 5 Å pour le rayon du contre-ion. Un tel comportement a été clairement mis en évidence pour la première fois en polymérisation anionique. Il ne peut s'expliquer que si l'on suppose que les paires d'ions et les ions libres réagissent selon des mécanismes différents lors de l'ouverture du cycle thiiranne. Le sulfure de propylène est une molécule fortement polarisable. Il est donc possible d'envisager pour les paires d'ions un mécanisme réactionnel du type "push-pull" faisant intervenir une interaction entre deux dipoles (la paire d'inns et la liaison CH_2-S du monomère). La réactivité serait accrue par une induction mutuelle de ces deux dipoles et pourrait passer par un maximum lorsque le cation s'éloigne de l'anion dans la paire d'ions. En revanche, pour les ions libres, le mécanisme d'ouverture du cycle ferait intervenir une interaction du type ion-dipole dont les effets seraient plus faibles.

L'étude de l'influence de la température sur la réactivité des paires d'ions et sur celle des ions libres peut apporter des informations quant au mécanisme réactionnel. Nous avons déterminé les énergies d'activation re-

latives aux ions libres, aux paires d'ions associées au cation sodium seul et aux paires d'ions à cations cryptés Na^+ + [222] , dans le THF. Les valeurs observées sont du même ordre de grandeur et la différence de réactivité entre paires d'ions non complexées et ions libres ne s'explique que par une grande différence entre les valeurs des facteurs de fréquence. Cependant celles-ci doivent être considérées avec beaucoup de réserve car elles sont déterminées par extrapolation de résultats cinétiques obtenus dans un faible domaine de température (50° C) en supposant une énergie d'activation constante.

Par contre, les variations d'entropies d'activation $\Delta S^{\neq}$ sont du même ordre de grandeur dans le cas des paires d'ions à cations cryptés et non cryptés et sont deux fois plus élevées que celle observée pour les ions libres. Il est raisonnable de différencier les paires d'ions et les ions libres quant à la nature du mécanisme de la réaction d'ouverture du cycle thiiranne.

Nous avons calculé le potentiel du complexe formé au moment de l'attaque du monomère par la paire d'inns à partir d'un schéma extrêmement simplifié. Lorque la taille du contre-ion croît, le potentiel décroît puis augmente à nouveau en passant par un minimum pour une certaine valeur du rayon du cation. Ces calculs seront repris dans un avenir proche en tenant compte d'un certain nombre de facteurs (polarisabilité du cation, de la liaison CH_2 - S, charges exactes sur les atomes du monomère, influence du solvant etc....) Peut-être pourront-ils permettre d'expliquer certains comportements des espèces actives en polymérisation anionique?

L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude confirme la différence de comportement lors de la réaction de propagation entre le sulfure de propylène et les monomères vinyliques comme le styrolène. Ceci provient en partie de différences dans la localisation des charges sur les anions correspondants et aussi dans la polarisabilité des monomères.

R E F E R E N C E S

1- M. SZWARC, Nature, 178, 1159 (1956).

2- M. SZWARC, M. LEVY et R. MILKOVICH, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2656 (1956).

3- G. TERSAC, S. BOILEAU et P. SIGWALT, Makromol. Chem., 149, 153 (1971).

4- J.C. FAVIER, S. BOILEAU et P. SIGWALT, Eur. Pol. J., 4, 3 (1968).

5- P. GUERIN, P. HEMERY, S. BOILEAU et P. SIGWALT, Eur. Pol. J., 7,953(1970).

6- G. TERSAC, S. BOILEAU et P. SIGWALT, J. Chim. Phys., 65, 1141 (1968).

7- J.M. LEHN, Struc. Bond., 16, 1 (1973).

8- T. SHIMOMURA, K.J. TÖLLE, J. SMID et M. SZWARC, J. Amer. Chem. Soc., 89, 706 (1967).

9- B.J. SCHMITT et G.V. SCHULZ, (sous presse).

10- J.M. ALVARINO, M. CHMELIR, G. LÖHR, B.J. SCHMITT et G.V. SCHULZ, Adv. Polym. Sci., 9, 1 (1972).

11- T. SHIMOMURA, J. SMID et M. SZWARC, J. Amer. Chem. Soc., 89, 5743 (1967).

12- J. KOMIYAMA, L.L. BÖHM et G.V. SCHULZ, Makromol. Chem., 148, 297 (1971).

13- D.N. BHATTACHARYYA, J. SMID et M. SZWARC, J. Phys. Chem., 69, 624 (1965).

14- G. LÖHR et S. BYWATER, Can. J. Chem., 48, 2031 (1970).

15- L.L. BÖHM et G.V. SCHULZ, Makromol. Chem., 153, 5 (1972).

16- M. VAN BEYLEN, M. FISHER, J. SMID et M. SZWARC, Macromolécules, 2, 575 (1969).

17- L.L. BÖHM et G.V. SCHULZ, Eur. Pol. J., 11, 265 (1975).

18- G. LOHR et G.V. SCHULZ, Makromol. Chem., 172, 137 (1973).

19- F.S. DAINTON, K.J. IVIN et R.T. LA FLAIR, Eur. Pol. J., 5, 379 (1969).

20- N. ISE, H. HIROHARA, T. MAKINO, K. TAKAYA et M. NAKAYAMA, J. Phys. Chem. 74,606 (1970).

21- N. ISE, J. Makromol. Sci., Chem., A 9, 6 1047 (1975).

22- R.M. FUOSS et F. ACCASCINA, Electrolytic conductance, Interscience, N.Y. (1959).

23- C.B. WOOSTER, J. Amer. Chem. Soc., 60 1609 (1938).

24- M. KARGIER, P. TARDI et P. TURQ, Euro. Pol. J., 10 809 (1974).

25- D. HONNORÉ, J.C. FAVIER, P. SIGWALT et M. FONTANILLE, Eur. Pol. J., 10, 425 (1974).

26- P. SIGWALT, Conférence Inter. Symp. on Macromolecules, MADRID (1974).

27- S. BOILEAU, G. CHAMPETIER et P. SIGWALT, Makromol. Chem., 69, 180 (1963).

28- S. BOILEAU et P. SIGWALT, C.R. Acad. Sci., 252 882 (1961).

29- S. BOILEAU, thèse, Paris (1964).

30- S. BOILEAU et P. SIGWALT, Eur. Pol. J. 3 57 (1967).

31- D.N. BHATTACHARYYA, C.L. LEE, J. SMID et M. SZWARC, J. Phys. Chem, 69 612 (1965).

32- J.C. FAVIER, thèse 3° cycle, Paris (1966).

33- S. BOILEAU, G. CHAMPETIER et P. SIGWALT, J. Pol. Sci., 16, 3021 (1967).

34- P. HEMERY, S. BOILEAU et P. SIGWALT, Eur. Pol. J., 7, 1581 (1971).

35- P. GUERIN, thèse 3° cycle, Paris (1968).

36- P. GUERIN, S. BOILEAU et P. SIGWALT, Eur. Pol. J., 7, 953 (1971).

37- M. SZWARC, Carbanion, living Polymers and Electron-Transfer Process Interscience Publishers (1968).

38- G. TERSAC, thèse, Paris (1971).

39- L.A. KOROTNEVA, G.P. BELONOWSKAYA, I.B. BONDARENKO et B.A. DOLGOPLOSK Doklad. Akad. Nauk. SSSR, 171 n° 1 129 (1966).

40- E. CAMPOS-LOPES, A. LEON-GROSS et M.A. PONCE VELEZ, J. Polym. Sci., 11 3021 (1973).

41- G. TERSAC, thèse 3° cycle, Paris (1967).

42- S. DAOLIO et G. MENGOLI, Polym. Lett. 13, 743 (1975).

43- A.W. LANGER, "Polyamine-Chelated alkali metal compounds" Advances in Chemistry Series n° 130 (1974).

44- J. SMID, Angew Chem. internat. Edit. II, 112 (1972).

45- J. SMID dans "Ions and ion pairs in organic reactions" vol. 1 p.115, édité par M. SZWARC (1972).

46- C.J. PEDERSEN, J. Amer. Chem. Soc., 89, 2495 et 7017 (1967) et ibid. 92, 391 (1970).

47- R.N. GREENE, Tetrahedron Letters, 1793 (1972).

48- H.K.J. FRENSDORFF, J. Amer. Chem. Soc., 93, 600 (1971).

49- B. DIETRICH, J.M. LEHN et J.P. SAUVAGE, Tetrahedron Letters, 2885 (1969).

50- S. ORE et O.G. TJUGUM, Acta Chem. Scand., 24, 2397 (1970).

51- F. WUDL et F. GAETA, Chem. Comm., 107 (1972).

52- J.R. DANN, P.P. CHIESA et J.W. GATES, J. Org. Chem., 26, 1991 (1961).

53- L. MONTILLARO, M. RUSSO, L. CREDALI et C. DE CHECCI, J. Chem. Soc. C., 428 (1966).

54- D.S.T.C. BLACK et I.A. MACLEAN, Tetrahedron Letters, 3961 (1969).

55- D.S.R.C. BLACK et I.A. MACLEAN, Australian J. Chem., 24, 1401 (1971).

56- C.J. PEDERSEN, J. Org. Chem., 36, 254 (1971).

57- L.F. LINDOY et D.H. BUSCH, J. Amer. Chem. Soc., 91 4694 (1969).

58- B. DIETRICH, J.M. LEHN et J.P. SAUVAGE, Chem. Comm., 1055 (1970).

59- D.H. BUSCH, Hel. Chim. Acta 174 (1967).

60- M. ROSEN et D.H. BUSCH, Chem. COmm., 148 (1969). J. Amer. Chem. Soc. 01 4694 (1969).

61- K. TRAVIS et D.H. BUSCH, Chem. Comm., 1041 (1970).

62- T.H. SCHAN et B.S. ONG, J. Org. Chem., 39, 1748 (1974).

63- S. KOPOLOW, T.E. HOGEN-ESCH et J. SMID, Macromolécules, 4, 359 (1971).

64- S. KOPOLOW, Z. MACHACEK, V. TAKAKI et J. SMID, J. Macromol. Sci. Chem. A7, 1015 (1973).

65- K.H. WONG, S. SHAH, S. KOPOLOW et J. SMID, Pol. Prep., 15, n° 2, 285 (1974)

66- K.H. WONG, K. YAGI et J. SMID, J. Membrane Biol. 18, 379 (1974).

67- K.H. WONG, M. BOURGOIN et J. SMID, Chem. Comm., 715 (1974).

68- M. BOURGOIN, K.H. WONG, J.Y. HUI et J. SMID, J. Amer. Soc. 97, 3462 (1975).

69- J. SMID, S. SHAH, L. WONG et J. HURLEY, J. Amer. Chem. Soc. 97, 5932 (1975).

70- S. BORMANN, J. BROSSAS, E. FRANTA, P. GRAMAIN, M. KIRCH et J.M. LEHN, Tetrahedron, 31, 2791 (1975).

71- E. BLASIUS, W. ADRIAN, K.P. JANZEN et G. KLAUTKE, J. Chromet., 96, 89 (1974).

72- C.H. PARK et H.E. SIMMONS, J. Amer. Chem. Soc., 90, 2428, 2429 et 2431 (1968).

73- B. DIETRICH, J.M. LEHN et J.P. SAUVAGE, Tetrahedron Letters, 34, 2885 et 2889 (1969).

74- B. DIETRICH, J.M. LEHN et J.P. SAUVAGE, Chem. Comm. 1055 (1970).

75- J.M. LEHN et F. MONTAVON, Tetrahedron Letters, 4557 (1972).

76- B. DIETRICH, thèse, Strasbourg (1973).

77- D. CLEMENT, thèse 3° cycle, Strasbourg (1975).

78- M. CINQUINI et F. MONTANARI, Chem. Comm., 383 (1975).

79- J. CHENEY, J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE et M.E. STUBBS, Chem. Comm. 13, 406 (1974).

80- E. GRAF et J.M. LEHN, J. Amer. Soc. 97, 5022 (1975).

81- J.M. LEHN, J. SIMON et J. WAGNER, Angew. Chem. Internat. Edit. 12, 578 et 579 (1973).

82- R.C. HELGESON, K. KOGA, J.M. TIMKO et K.J. CRAM, J. Amer. Chem. Soc. 95 3021 (1973).

83- E.P. KYSA, K. KOGA, L.R. SOUSA, M.D.G. SIEGEL et D.J. CRAM, J. Amer. Chem. Soc., 95, 2692 (1973).

84- P. VITALI, thèse 3° cycle, Strasbourg (1975).

85- W. SIMON, W.E. NORF et P.C. NEIER, Structure and Bonding, 16, 113 (1973). et M.R. TRUTER ibid., 16, 86 (1973).

86- C.J. PEDERSEN et H.R. FRENSDORFF, Angew. Chem. internat. Edit,11, 16 (1972).

87- J.J. CHRISTENSEN, D.J. EATOUGH et R.M. IZATT, Chem. Rev. 74, 35 (1974).

88- B. VIDAL, thèse 3° cycle, Paris (1975).

89- J.M. LEHN et J.P. SAUVAGE, J. Amer. Soc. 97, 6700 (1975).

90- M. SHINOHARA, J. SMID et M. SZWARC, J. Amer. Chem. Soc., 90 2175 (1968).

91- M. SHINOHARA, J. SMID et M. SZWARC, Chem. Comm., 1232 (1969).

92- A.W. LANGER, Trans, N.Y. Acad. Sci., 27 741 (1965).

93- A.W. LANGER, A.C.S. Polymer Preprints, 7 132 (1966).

94- J.N. HAY, J.F. Mc CAGG et J.C. ROBB, J.C.S. Faradays Trans.I, 68 8 (1972).

95- F. RODRIGUEZ, thèse 3° cycle, Montpellier (1974).

96- F. RODRIGUEZ, M. ABADIE et F. SCHUE, Eur. Pol. J., 12, 17 (1976).

97- T. LANOYE, thèse 3° cycle, Paris (1975).

98- S. ALEV, F. SCHUE et B. KAEMPF, Pol. letters 13 397 (1975).

99- S. SLOMKOWSKI et S. PENCZDK, Macromolecules (sous presse).

100- A. DEFFIEUX et S. BOILEAU, Macromolecules (sous presse).

101- K.S. KAZANSKII, A.A. SOLOV'YANOV et A.N. TARASOV, Int. Symp. on Macromolecules, Helsinki, (1972) Preprints I 87.

102- S. BOILEAU, B. KAEMPF, J.M. LEHN et F. SCHUE, Pol. letters, 12, 203 (1974).

103- S. BOILEAU, B. KAEMPF, S. RAYNAL, J. LACOSTE et F. SCHUE, Pol. letters, 12, 211 (1974).

104- S. BOILEAU, P. HEMERY, B. KAEMPF, F. SCHUE et M. VIGUIER, Pol. letters, 12, 217 (1974).

105- M. VIGUIER, M. ABADIE, A. COLLET, B. KAEMPF, J. SLEDZ et F. SCHUE, Int. Symp. on Macromolecules, MADRID (1974).

106- A. COLLET, S. ALEV, M. ABADIE, B. KAEMPF, J. SLEDZ et F. SCHUE, Int. Symp. on Macromolecules, MADRID (1974).

107- M. VIGUIER, thèse 3° cycle, Montpellier (1975).

108- A. ESSEL, thèse, Lyon (1974).

109- G. CHAMPETIER, M. FONTANILLE, A.C. KORN et P. SIGWALT, J. Pol. Sci., 58 911 (1962).

110- E.J. GREENHOW, E.N. WHITE et D. Mc NEIL, J. Chem. Soc., 2848 (1951).

111- D. CASSON et B.J. TABNER, J. Chem. Soc., 887, (1969).

112- T.E. HOGEN-ESCH et J. SMID, J. Amer. Chem. Soc. 88, 307 (1966).

113- J.C. FAVIER, M. FONTANILLE et P. SIGWALT, Bull. Soc. Chim., 526 (1971).

114- L. LAMANDE, C. MATHIS et B. FRANCOIS, Bull. Soc. Chim., 584 (1975).

115- M. FONTANILLE et G. TERSAC, Bull. Soc. Chim., 2066 (1971).

116- G. TERSAC, Communication personnelle.

117- H.W. VOS, H.H. BLOM, N.H. VELTHORST et C. MAC LEAN, J. Chem. Soc., Perkin II, 635 (1972).

118- S. BOILEAU et P. SIGWALT, Bull. Soc. Chim., 1418 (1968).

119- D. LASSALLE, thèse, Paris (1972).

120- G. TERSAC, S. BOILEAU et P. SIGWALT, Bull. Soc. Chim., 2537 (1970).

121- DANG, Communication personnelle.

122- S. BOILEAU, B. KAEMPF, F. SCHUE et J.M. LEHN, First Fall Organic Conference, Cape Cod (1973).

123- A. GOURDENNE, thèse, Paris (1967).

124- A. GOURDENNE et P. SIGWALT, Bull. Soc. Chim., 7, 2249 (1967).

125- A. POLTON et P. SIGWALT, Bull. Soc. Chim., 131 (1970).

126- M. TARDI, D. ROUGE et P. SIGWALT, Eur. Pol. J., 3, 85 (1967).

127- J.J. ZWOLENIK et R.M. FUOSS, J. Phys. Chem., 68, 903 (1964).

128- T. SHEDLOVSKY, J. Amer. Chem. Soc., 54, 1405 (1932).

129- R.M. FUOSS, J. Amer. Chem. Soc., 57, 488 (1935).

130- J.C. JUSTICE, Electrochimica Acta, 16, 701 (1971).

131- R.M. FUOSS et K.L. HSIA, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S., 57, 1550 (1967).

132- R. FERNANDEZ-PRINI, Trans. Farad. Soc., 64, 2146 (1968).

133- J.C. JUSTICE, R. BURY et C. TREINER, J. Chim. Phys., 65, 1708 (1968).

134- C. MICHELETTI, thèse 3° cycle, Paris (1972).

135- P. WALDEN, H. ULICH et G. BUSCH, Z. phys. Chem., 123, 429 (1926).

136- R.M. FUOSS, Proc. Nat. Acad. Sci., 45, 807 (1959).

137- R.H. BOYD, I. Chem. Phys. 35, 1281 (1961), 39, 2376 (1963).

138- R. ZWANZIG, J. Chem. Phys. 38, 1603 (1963), 52, 3625 (1970).

139- N. BJERRUM, Kgl. Danske Videnskab. 7 n° 9 (1926).

140- R.M. FUOSS, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5059 (1958).

141- J.T. DENISON et J.B. RAMSEY, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2615 (1955).

142- C. CARVAJAL, K.J. TOLLE, J. SMID et M. SZWARC, J. Amer. Chem. Soc., 87 5548 (1965).

143- D.N. BHATTACHARYYA, C. LEE, J. SMID et M. SZWARC, J. Phys. Chem. 69, 608 (1965).

144- D. NICHOLLS, C. SUTHPEN et M. SZWARC, J. Phys. Chem. 72, 1021 (1968).

145- J. COMYN, F.S. DAINTON et K.J. IVIN, Electrochim. Acta, 13, 1851 (1968).

146- G. TERSAC et S. BOILEAU, J. Chim. Phys. 68, 903 (1971).

147- M.A. COPLAN et R.M. FUOSS, J. Phys. Chem. 68, 1177 (1964).

148- L. PAULING, "Nature of the Chemical Bond" (3 ème Ed.) Cornell. Univ. Presse, 514 (1960).

149- R.A. ROBINSON et R.H. STOKES, "Electrolytic Solutions" (2 ème Ed), Butterwords, 125 (1968).

150- M. DELLA MONICA et L. SENATORE, J. Phys. Chem., 74, 203 (1970).

151- R.S. HOLLAND et C.P. SMYTH, J. Phys. Chem., 59, 1088 (1955).

152- S.K. KARG et C.P. SMYTH, J. Phys. Chem., 42, 1397 (1965).

153- J.E. HOGEN-ESCH et J. SMID, J. Amer. Chem. Soc., 88, 319 (1966).

154- P. CHANG, R.V. SLATES et M. SZWARC, J. Phys. Chem., 70, 3180 (1966).

155- L.L. BÖHM et G.V. SCHULZ, Ber. Bunsenger. Phys. Chem., 73, 260 (1969).

156- F. CANDAU-DOLLAT et R. REMPP, J. Chim. Phys., 63, 589 (1966).

157- T. ELLINGSEN et J. SMID, J. Phys. Chem., 73, 2712 (1969).

158- J.E.L. ROOVERS et S. BYWATER, Trans. Farad. Soc., 519 vol 62, 701 (1966).

159- G. ALLEN, G. GEE et C. STRETCH, J. Pol. Sci., 48, 189 (1960).

160- B.J. SCHMITT et G.V. SCHULZ, Eur. Pol. J., 11, 119 (1975).

161- G. LÖHR et G.V. SCHULT, Makromol. Chem., 117, 283 (1968).

162- G. LÖHR et G.V. SCHULZ, Eur. Pol. J. 11, 259 (1975).

163- S. BYWATER et D.J. WORSFOLD, J. Phys. Chem., 70, 162 (1966).

164- M. VAN BEYLEN, D.N. BHATTACHARYYA, J. SMID et M. SZWARC, J. Phys. Chem. 70, n° 1, 157 (1966).

165- J.F. KIRKWOOD, J. Chem. Phys., 24, 233 (1939).

166- Organic Solvents , J.A. RIDDICK, W.B. BUNGER, Vol 2 Interscience (1970).

167- M. MORTON, E.E. BOSTICK et R. LIVIGNI, Rubber and plastic, age, 42, 397 (1961).

168- G. LÖHR et G.V. SCHULZ, Makromol. Chem., 172, 137 (1973).

169- E. GRUNWALD, G. BAUGHMAN et G. KOHNSTAM, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5801 (1960).

170- M. SZWARC, chp.4 in ions and ions pairs in organic reactions, Interscience (1974).

171- A. GARTON et S. BYWATER, Macromolecules, 8, n° 6, 697 (1975).

172- A. SIOVE, P. SIGWALT et M. FONTANILLE, Polymer, 16, 605 (1975).

173- S. BYWATER, Progress in Pol. Sci., vol 4, 27 (1974).

174- M. FISHER et M. SZWARC, Macromolecules, 3, 23 (1970).

175- A.A. SOLOV'YANOV et K.S. KAZANSKII, Vosokamol. Soyock, A 12 n° 9, 2114 (1969).

176- J.E. FIGUERUELO et D.J. WORSFOLD, Eur. Pol. J., 4, 439 (1968).

177- B. LEVRESSE, F. FRANTA et P. REMPP, Makromol. Chem., 142, 111 (1971);

178- B.L. FUNT et V. HORNOFF, J. Pol. Sci., A2, 9, 2429 (1971).

179- K.S. KAZANKII, A.A. SOLOV'YANOV et S.G. ENTELIS, Eur. Pol. J., 7, 1421 (1970).

180- S. NENNA et J.E. FIGUERUELO, Eur. Pol. J., 11, 511 (1975).
181- D.R. MORGAN, G.T. WILLIAMS et R.T. WRAGG, Eur. Pol. J., 6, 309 (1970).
182- A.G. EVANS, M. JONES et N.H. REES, J. Chem. Soc., Perkin II, 389 (1972);
183- F. GUIBE et P. BRAM, Bull. Soc. Chim., 3-4, 934 (1975).
184- A. BRANDSTRÖM, Ark. Kem., 81, 7 (1954).
185- N. KORNBLUM, R. SELTZER et P. HABERFIELD, J. Amer. Chem. Soc., 85, 1148 (1963).
186- A. LOUPY et J. SEYDEN-PENNE, Bull. Soc. Chim., 2306 (1971).
187- G. STORK et R.K. BOECKAMN, J. Amer. Chem. Soc., 95, 2016 (1973).
188- F. GUIBE, P. SARTHOU et G. BRAM, Tetrahedron, 30, 3139 (1974).
189- S. BUTCHER, J. Chem. Phys., 38, 2310 (1963).
190- M.M. ROHMER et B. ROOS, J. Amer. Soc., 97, 2025 (1975).
191- P. HEMERY, thèse 3° cycle, Paris (1971).